IIA
Z

I. Über Campholsäure.
II. Höhere Benzolkohlenwasserstoffe.
III. Neue Derivate des as. Phenylhydrazinameisensäureesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

von

Otto Jantsch
aus Hilden bei Düsseldorf (Deutschland).

Hilden
Buchdruckerei Peters
1917.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 11. Juli 1917.

Prof. Dr. **M. Niedermann**
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

I. Teil.

Über Campholsäure.

Einleitung.

Noch immer fehlt es an einem leicht zugänglichen optisch-aktiven primären Alkohol, sowie einer diesen Anforderungen entsprechenden optisch-aktiven Säure. Es ist aber ein altes Postulat der präparativen Stereochemie, dass solche Verbindungen leicht zugänglich gemacht werden, weil damit zahlreiche Versuche ausgeführt und grosse Reihen von Derivaten dargestellt werden könnten. Alle bisher zu diesem Zwecke benützten Substanzen waren entweder zu schwach optisch-aktiv, zu schwer zugänglich oder, wie zum Beispiel bei dem sehr brauchbaren Menthol. sekundäre Alkohole, was auch wieder verschiedene Übelstände mit sich bringt.

Meine Aufgabe war nun, beide Ziele zu erreichen. Was das Problem der leicht zugänglichen Säure betrifft, so kann dies jetzt als gelöst betrachtet werden, durch die Ausarbeitung des Verfahrens zur Darstellung der Campholsäure. Über die Geschichte dieser Säure ist im experimentellen Teil berichtet. Indem ich von der von Guerbet gemachten Notiz Gebrauch machte, dass Campher durch Erhitzen mit

Ätzkali in Campholsäure übergehe, arbeitete ich das Verfahren soweit aus, dass die Säure jetzt als eine leicht zugängliche betrachtet werden kann und den vorhin genannten Anforderungen in bezug auf das optische Verhalten vollkommen entspricht.

Es schien nun leicht von dem Ester dieser Säure durch Reduktion nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc, zu einem primären Alkohol zu gelangen.

Rupe und Burgin[1]) hatten seiner Zeit mit gutem Erfolge den Pulegensäureester reduziert und hatten nach oben genanntem Verfahren eine Ausbeute von 65 % der Theorie an primären Alkohol erzielt. Leider war ich nicht so glücklich. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, waren die Ausbeuten an primären Campholcarbinol nur sehr geringe. Es ist dies um so mehr zu bedauern, als der Alkohol eine unerwartet hohe optische Drehung zeigt.

In sehr kleinen Mengen entsteht bei der Behandlung des Campher mit Ätzkali neben Campholsäure auch Isocampholsäure. Es gelang mir auch den Ester dieser Säure zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren. Die Ausbeute an reinem Isocampholcarbinol war etwas besser wie beim Campholcarbinol.

Theoretischer Teil.

A. Chemisches.

a) Campholsäure und Isocampholsäure.

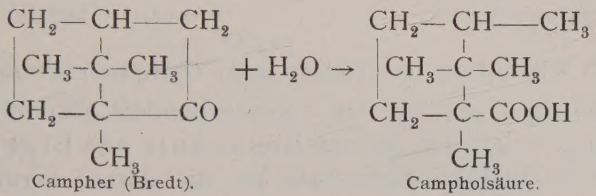
Nachdem schon viel über eine Darstellungsmethode gearbeitet wurde, die gute Ausbeuten an Campholsäure ergäbe, fand Guerbet, dass durch Schmelzen von Campher mit Ätzkali Campholsäure entstehe. Ich arbeitete diese

---

1) Dissert. Basel.

Methode aus und konnte bald den Campher quantitativ in Campholsäure und Isocampholsäure umwandeln.

Die Umwandlung des Camphers bedingt eine hydrolytische Aufspaltung desselben und zwar nach zwei Richtungen.



Campher (Bredt). Campholsäure.

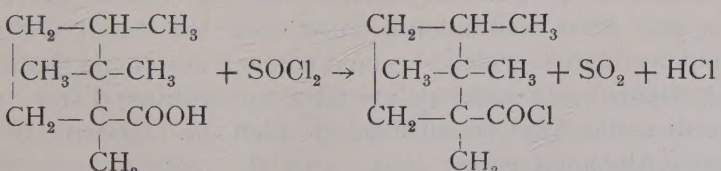
Den Mechanismus der Reaktion konnte man sich lange nicht erklären und erst die Zugrundelegung der Bredtschen Campherformel brachte eine Aufklärung.

Malin[1]) zum Beispiel wusste, das die Campholsäure durch Aufnahme eines Wassermoleküls entsteht, doch konnte er keine Erklärung finden, welchen Ursprung das Wasser habe. Er nahm schliesslich an, dass ein zweites Campher-molekül Wasser abspalte und sich Cymol als Nebenprodukt bilde, welches er allerdings nicht sicher nachweisen konnte.

b) Campholsäurechlorid und Aethylester.

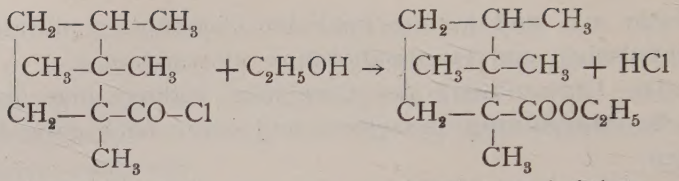
Eine gute Ausbeute an Chlorid und somit auch an Ester ergab die Chlorierungsmethode mittels Thionylchlorid. Man muss deshalb die Darstellung des Esters über das Chlorid vornehmen, da eine direkte Veresterung zum Beispiel mit Alkohol und Salzsäure zu keinem Ziele führt.

Der Ester der Isocampholsäure konnte direkt durch kochen mit Alkohol und Salzsäure dargestellt werden.



Campholsäure. Campholsäurechlorid.

1) Annal. 145 (261).

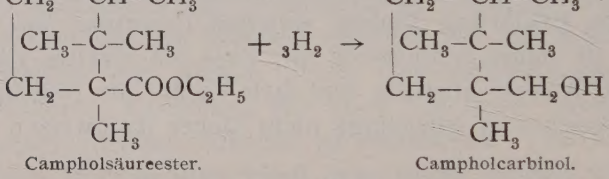


Campholsäurechlorid. Campholsäure-Aethylester.

c) Reduktion des Esters zum Campholcarbinol.

Um den Ester in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln, wandte ich die von Bouveault und Blanc[1]) ausgearbeitete Reduktionsmethode an, die darauf beruht, dass man zu metallischem Natrium eine alkoholische Lösung des zu reduzierenden Esters zufliessen lässt. Der dadurch entstehende Wasserstoff bewirkt die Reduktion.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung.



Campholsäureester. Campholcarbinol.

Es ist dies als eine direkte Überführung einer Säure in einen primären Alkohol anzusehen. Leider ergab die Reduktion nicht so gute Ausbeuten, wie dies zum Beispiel bei Bürgin (Diss. Basel) der Fall war. Letztgenannter reduzierte den Pulegensäureester zum entsprechenden Alkohol und erhielt eine Ausbeute von 65 % der Theorie.

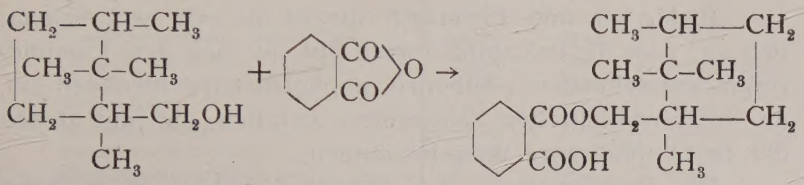
Auch die erstaunlich schwere Verseifbarkeit des Campholsäureester trug dazu bei, die Ausbeute zu verschlechtern.

Das erste Reduktionsprodukt, das ich durch Wasserdampfdestillation erhielt, bestand nämlich aus einem Gemisch von Alkohol und nicht reduziertem unverseiften Ester, wie mir dies die Analyse und später auch die Darstellung des reinen Alkohols zeigte.

---

1) C. 1903 II 418.

Die Trennung des Gemisches geschah durch Überführung des Alkohols in den sauren Phtalester, nach folgender Gleichung:

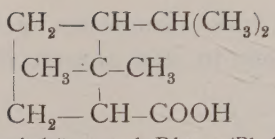


Dass das Verseifungsprodukt des Phtalsäureesters reiner Alkohol war, bewies, ausser der Analyse, die quantitative Umwandlung desselben in den Benzoylester, die ich mittels Benzoylchlorid und Pyridin vollzog.

Interessant sind die unterschiedlichen Eigenschaften der Isocampholsäure und Campholsäure. Ausser, dass die erstere flüssig (ein Öl), letztere ein fester Körper ist, ist die Isocampholsäure eine viel stärkere Säure als die Campholsäure, was ihr Verhalten gegen Kohlensäure deutlich zeigt. Auch in bezug ihrer Veresterung zeigen sie grundsätzlich verschiedenes Verhalten. Während die Campholsäure direkt (durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure) überhaupt nicht verestert werden kann, geht die Iso-säure verhältnismässig leicht direkt in den Ester über. Letztgenannte Eigenschaften wandte ich auch als Trennungsmittel an, wie dies aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist.

Die Reduktion des Isocampholsäureester zum Alkohol ergab auch etwas bessere Ausbeuten wie beim Campholcarbinol.

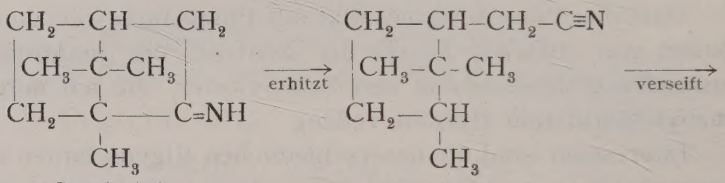
Die Konstitution der Isocampholsäure war lange nicht sicher gestellt und man ist auch heute darüber noch nicht vollkommen einig. Blanc gibt folgende Konstitutionsformel an, die aber auch mit einem Fragezeichen versehen werden muss.



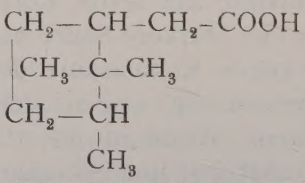
Isocampholsäure nach Blanc (Bl. 19, 352).

F. Mahla und Tiemann nimmt als sehr wahrscheinlich an, dass die Isocampholsäure mit der aus dem Campherimim entstehenden α-Dihydrocampholensäure identisch sei, da die physikalischen Konstanten ziemlich gut mit denen der Isocampholsäure übereinstimmen.

Die Bildungsweise der Dihydrocampholensäure kann man durch folgende Gleichung formulieren.



Campherimim. Nitril.



α-Dihydrocampholensäure (Mahla-Tiemann B. 33, 1932).

B. Optisches.

Es geht aus dem chemischen Teil hervor, dass die optische Untersuchung der Körper von grosser Wichtigkeit war und zwar besonders die Rotationsdispersion.

Diese wurde für die vier Farben C. D. E.[1]) F. (Frauenhofersche Linien) gemessen in genau 10 % Benzollösung, von Campholsäureester war genügend Substanz vorhanden und konnte auch ohne Lösungsmittel polarisiert werden.

---

1) Grüne Quecksilber-Linie.

Polarisation in Benzollösung.

Name	$[\alpha]D$	$\lambda\alpha$	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$
Campholsäure	59,26	704,8	1,649
Campholsäureester ohne C_6H_6 . .	40,49	675,0	1,918
Campholsäureester mit C_6H_6 . .	39,79	674,0	1,942
Campholcarbinol	67,18	682,7	1,925
Benzoylester	47,81	670,8	1,955
Isocampholsäure	50,20	711,0	1,872
Isocampholsäureester	39,57	701,8	1,851
Iso-camphol-carbinol	70,12	674,5	1,980

Die Rotationsdispersion sämtlicher Körper ist eine durchaus normale, wie das für die vollkommen gesättigten Systeme zu erwarten ist. Interessant ist, dass diese Substanzen die hohe Drehung des Camphers beibehalten haben. Besonders auffallend ist, dass bei der Reduktion der Ester höher drehenden Alkohole entstehen, während wegen des Verschwindens der CO-Gruppe das entgegengesetzte zu erwarten war. So haben die beiden Alkohole die stärkste Drehung. Wie die Polarisation des Campholsäureester zeigt, ist der Einfluss des Lösungsmittels (Benzol) ein sehr geringer, der kaum in Betracht kommt.

Der Verlauf der Kurven der Rotationsdispersion wird durch die sogenannte „Charakteristische Wellenlänge“ $= \lambda\alpha$ vollkommen wiedergegeben.

Im allgemeinen bedeutet eine kleinere „Charakteristische Wellenlänge“ in $\mu\mu$ angegeben, eine steilere Kurve (Verschiebung von $\lambda\alpha$ mehr nach blau hin) — umgekehrt eine grössere charakteristische Wellenlänge, eine flachere Kurve Verschiebung von $\lambda\alpha$ mehr nach rot hin.

Bei den von mir untersuchten Körpern liegt $\lambda\alpha$ ausserhalb der beobachtenden C-Linie (rot) von 656,3 $\mu\mu$. Genau so verhalten sich zum Beispiel die normalen Menthylester, deren $\lambda\alpha$ im Mittel bei 684 $\mu\mu$ liegt.

Zwei Dinge müssen hier noch besonders hervorgehoben werden.

Estens finden wir, dass das Campholcarbinol, welches stärker dreht, als der Ester, aus dem es dargestellt wurde, grösseres λa hat als der Ester. Zeichnet man die Kurve auf, so sieht man, dass sie beim Campholcarbinol von C—E sehr flach verläuft (beinahe gerade) und erst von E nach F steiler aufsteigt. Der Fall ist deshalb interessant, da er bisher noch nicht aufgefunden wurde.

Die λa von Isocampholcarbinol verhalten sich dagegen normal um 37 $\mu\mu$ nach blau verschoben.

Genau dieselbe Umkehrung kann man bei Campholsäure und Campholsäureester und Isocampholsäure und Isocampholester konstatieren. Für den Verlauf der Kurven gilt dasselbe hier wie das für das Carbinol gesagte.

Zweitens zeigt der Benzolester des Campholcarbinols eine bedeutend geringere Drehung als der Alkohol. Diese Erscheinung ist jedoch schon zweimal beobachtet worden; beim Benzoylester des Myrtenols (An. 409 344 1915), wo selbst alle Derivate schwächer drehen als der Alkohol; ferner auch beim Carvoxim (An. 395 136 1912).

Experimenteller Teil.

A. Campholsäure.

Die ersten Mitteilungen über Campholsäure machte Delalande[1]). Sein Verfahren, diese Säure darzustellen, bestand darin, dass er Campherdämpfe in verschlossenen Glasröhren über auf 300 – 400° erhitzten Kalikalk hin und her leitete. Er erhielt dadurch kleine Mengen Campholsäure, doch wurde das Verfahren bald als zu riskant und zufällig beiseite gelegt.

Eine zweite Methode wurde von Malin[2]) entdeckt und bestand in folgendem.

---

1) An. 38, 337. 2) An. 145, 201.

In eine Lösung von Campher in Petrol, die sich in einer Retorte mit Kühler befand, wurden Kaliumstückchen in dem Masse als sie verschwanden eingetragen. Die siedende Lösung färbte sich braun und allmählich wurde der ganze Retorteninhalt von einem Kristallbrei erfüllt. War dies der Fall, so wurden neue Kaliumstückchen nicht mehr gelöst und die Reaktion war beendet. Der Kristallbrei wurde abgesogen und als Kaliumverbindung der Campholsäure erkannt. Nach der Zersetzung der Kaliumverbindung mit verdünnter Salzsäure, schied sich die freie Säure in weissen Flocken aus. Wenig beigemengte ölige Produkte, die heute als Isocampholsäure erkannt sind, wurden durch Abpressen entfernt.

Kachler[1]) arbeitete diese Methode weiter aus und erhielt schliesslich durch Anwendung höher siedender Petrole eine Ausbeute von 20 % der Theorie.

Wie man aus diesen kurzen Referaten ersieht, war die Campholsäure bis dahin ein sehr schwer zugänglicher Körper und es wäre ebenso kostspielig wie zeitraubend gewesen, grössere Mengen der Säure auf diese Weise darzustellen.

Guerbet[2]), der fast Zeit seines Lebens über Campher und Derivate arbeitete, fand nun, dass durch Erhitzen von Campher mit Ätzkali auf 280—290° Campholsäure entsteht und macht von diesem Verfahren in den Compt. rendus de l'Acad. des sciences[3]) eine Angabe, die so kurz ist, dass nicht darnach gearbeitet werden kann. Ich arbeitete diese Methode bis dahin aus, dass ich theoretische Mengen Campholsäure und Isocampholsäure aus entsprechenden Mengen Campher erhielt und zwar nach folgender Arbeitsweise.

Zunächst versuchte ich die Reaktion im gewöhnlichen Glasbombenrohr auszuführen, doch wurde die Röhre vom Ätzkali so stark angegriffen, dass sie schon nach einmaliger

---

1) An. 162, 259.
2) C. 1909 I, 656 (C. v. d. l'Acad. des sciences 147).
3) C. 1909, 1562 (C. v. de l'Acad. des sciences 148, 7—20.

Benutzung unbrauchbar war. Auch hätte ich auf diese Weise nur geringe Mengen Campher verarbeiten können.

Mit gutem Erfolge wandte ich eine Eisenröhre an, die mit einem Schraubendeckel verschlossen wurde. Als Dichtung bewährte sich am besten eine Kupferplatte, welche im Schraubendeckel sass.

Nach zahlreichen Versuchen in bezug auf die Dauer des Erhitzens und die Menge anzuwendenden Camphers erhielt ich die besten Ausbeuten nach folgenden Gewichtsangaben. In der oben beschriebenen Eisenröhre wurden 50 g Campher mit 100 g frisch geschmolzenem Ätzkali 20 Stunden auf 280—290° erhitzt. Die Ausbeute wurde quantitativ, als ich das Erhitzen in einem Schüttelofen ausführte, der mit einem Heissluftmotor betrieben wurde. Es bewirkte dies ein fortwährendes Mischen des geschmolzenen Ätzkalis mit Campher. Als Temperaturregulator diente ein dünnes Glasröhrchen, welches nur so viel Gas durchliess, als zur Erlangung der Temperatur notwendig war. Ein Temperaturregler mittels Quecksilber (Thermoregulator) konnte wegen der hohen Temperatur und der grossen Gasmenge, die für den Ofen gebraucht, nicht angewendet werden.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure teilweise neutralisiert und die Lösung von geringen Mengen Eisenhydroxyd, von der Eisenröhre stammend, abfiltriert. Die Eisenhydroxydbildung wird noch dadurch vermindert, dass man das Rohr sofort nach der Reaktion mit verdünnter Salzsäure mehrere Male ausspült und mit Wasser gut nachwäscht. Eine nachherige rasche Trocknung mit Alkohol und Äther ist ebenfalls von Vorteil. Da bei der Reaktion ausser Campholsäure geringe Mengen Isocampholsäure entstehen, müssen diese auf geeignete Weise getrennt werden.

Bei meinen Versuchen geschah die Trennung der beiden Säuren durch Einleiten von Kohlensäure in die eis-

gekühlte Lösung, die ich durch Auslaugen der Kalischmelze erhalten hatte. Es wurde so lange durch ein weites Einleitungsrohr eingeleitet bis keine Campholsäure mehr anfiel. War dies der Fall, so wurde die in schön weissen Flocken ausgefällte Säure abgesogen, getrocknet und zur weiteren Reinigung im Vakuum destiliert. Ihr Siedepunkt liegt bei 146° bei 12 mm.

Nach der Destillation erstarrt die Campholsäure sofort zu einer weissen campherartigen Masse mit schwachem Geruch nach Campher. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Säure in Blättchen, die bei 105° schmelzen. Aus 50 g Campher erhielt ich 42 g Campholsäure und 8 g Isocampholsäure.

Polarisation der Campholsäure in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dcm Rohr	$\alpha\lambda$	4,23	5,28	6,18	7,87		
$d\frac{20}{4}=0{,}8909$	$[\alpha]^{20}_{\chi}$	47,48	59,26	69,36	88,33	1,649	704,8
$p=10\%$	$[\lambda\lambda]$	80,71	100,7	117,9	150,1		

Isocampholsäure.

Da die Isocampholsäure eine stärkere Säure ist wie die Campholsäure wird sie bei Behandlung mit Kohlensäure nicht gefällt. Sie wird aus dem Filtrat der Campholsäure mit Salzsäure ausgeschieden und fällt hierbei im Gegensatz zur Campholsäure als farbloses Öl aus. Ihr Siedepunkt ist bei 150° bei 12 mm.

Polarisation der Isocampholsäure in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dcm Rohr	$\alpha\lambda$	3,59	4,47	5,25	6,65		
$d\frac{20}{4}=0{,}8903$	$[\alpha]\lambda$	40,32	50,20	58,97	74,69	1,87	711,0
$p=10\%$	$[\lambda\lambda]$	68,51	85,34	100,13	126,99		

Darstellung des Aethylester der Campholsäure.

Die Veresterung der Campholsäure geht, wie sie schon Kachler[1]) feststellte, nicht direkt, zum Beispiel durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure. Um zum Ester zu gelangen, musste ich zunächst das Chlorid darstellen. Kachler, und später auch Guerbet, chlorierten die Säure mit Phosphorpentachlorid. Ich erhielt durch Chlorieren mit Thionylchlorid eine fast theoretische Ausbeute an Campholsäurechlorid und somit auch an Ester, und zwar nach folgender Arbeitsweise:

In einem Fraktionskolben, dessen Ansatzrohr verschlossen, und dessen Hals mit einem Kühler verbunden war, wurden 40 g Campholsäure mit 28 g Thionylchlorid (techn.) vermischt. Die Chlorierung leitete sich selbst ein und wurde bald so heftig, dass zweckmässig gekühlt wurde. Nach beendigter Reaktion wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde durch evakuieren und geringes Erwärmen bei Wasserbadtemperatur verjagt.

Das zurückbleibende Chlorid wurde im Vakuum destiliert und zeigte dann einen Siedepunkt von 110° bei 12 mm. Nach der Destillation bildete das Chlorid eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark rauchte.

Bei meinen weiteren Versuchen fand ich, dass eine Reinigung des Chlorides durch Destillation nicht unbedingt notwendig ist, und wandelte daher das rohe, vom Thionychlorid befreite Chlorid durch langsames Eingiessen in eisgekühlten, absoluten Alkohol direkt in den Ester um.

Nachdem der Campholsäureester aus der alkoholischen Lösung mit Wasser abgeschieden war, wurde er ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen, getrocknet, uud destiliert. Der reine Ester siedet bei 150° bei 12 mm und besitzt einen stark pfefferartigen und campherartigen Geruch.

Aus 40 g Campholsäure erhielt ich 40 g reinen Ester.

---

1) A. 162, 259.

Polarisation des Campholsäureesters in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dem Rohr	$a\lambda$	2,83	3,52	4,11	5,25		
$d\frac{20}{4}=0{,}8846$	$[\alpha]\lambda$	31,99	39,79	46,46	62,14	1,942	674,0
$p = 10\,\%$	[M]	63,34	75,60	88,27	118,06		

Polarisation des Campholsäureesters in Substanz.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
5 cm Rohr	$a\lambda$	15,18	18,96	22,26	28,46		
$d\frac{20}{4}=0{,}9363$	$[\alpha]\lambda$	31,69	40,49	47,54	60,78	1,918	675,0
$p = 100\,\%$	[M]	60,21	76,93	90,32	115,48		

Darstellung des Campholcarbinol.

Um durch Reduktion des Esters zum entsprechenden Alkohol zu gelangen, wandte ich die Reduktionsmethode von Bonveault und Blanc in verschiedenartigen Variationen an, ohne jedoch auf die gewünschte Ausbeute an Alkohol zu kommen.

Ich versuchte zunächst die Reduktion in der Weise, dass ich die alkoholische Lösung des Esters langsam zum Natrium tropfen liess. Die Ausbeute war jedoch schlecht und sie wurde auch durch Anwendung der doppelten Natrium- und Alkoholmenge nicht besser. Eine halbwegs gute Ausbeute erhielt ich schliesslich nach folgender Vorschrift. Zu 15 g Natrium, die sich in einem Kolben mit langem Kugelkühler befanden, wurden rasch 15 g Ester in 60 g absoluten Alkohol gelöst, zufliessen gelassen. Die heftige Reaktion wurde nicht durch Kühlung gedämpft. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde gleich durch ein Ölbad bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, bis alles Natrium verschwunden

war (ungefähr 2—3 Stunden). Während des ganzen Prozesses wurde kräftig gerührt, da sich die Natriumstückchen gerne mit einer Kruste von Natriumäthylat umgeben und sodann ihre Wirksamkeit verlieren. Sollten dennoch kleine Natriumpartikel nicht verschwinden, so gibt man noch etwas Alkohol dazu, bis alles in Alkoholat verwandelt ist. Das Reaktionsprodukt wird sodann in Wasser gegossen und der Wasserdampfdestilation unterworfen. Bei der Darstelstellung des schon im theoretischen Teile erwähnten Pulegenalkohols, wurde der nicht reduzierte Ester während der Wasserdampfdestillation vollkommen verseift.

Der Campholsäureester muss nun als sehr schwer verseifbar bezeichnet werden, was ich durch verschiedene Verseifungsversuche feststellen konnte. Bei der Wasserdampfdestillation ging infolgedessen ein Gemisch von Alkohol und nicht reduziertem und unverseiftem Ester über, welches durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden konnte. Zur Trennung wandelte ich den Alkohol in den sauern Phtalsäureester um und zwar nach folgender Methode.

Ich versuchte die Veresterung zunächst durch Kochen des Alkohol-Ester-Gemisches mit einer Benzollösung von Phtalsäureanhydrit. Die Ausbeute an reinem Alkohol war jedoch keine besonders gute. Erheblich verbessert wurde sie dadurch, dass ich die Körper ohne Lösungsmittel erhitzte nach folgenden Gewichtsangaben: 10 g des Gemisches wurde mit 7 g Phtalsäureanhydrit in einem Ölbad 10 Stunden auf 130° erhitzt. Die Temperatur wurde durch einen Termoregulator konstant gehalten. Nach dem Erkalten wurde der entstandene, harte Kuchen, bestehend aus saurem Phtalester, überschüssigen, geschmolzenen Phtalsäureanhydrit und unverändertem Ester zunächst mit Wasser und dann mit Sodalösung angerührt. Die Phtalestersäure wurde von der Sodalösung gelöst, und die Lösung zur Entfernung des unveränderten Esters mehrere Male mit Äther durchgeschüttelt. Der Ester konnte auf die Weise wieder zurückgewonnen werden.

Die Sodalösung wurde durch Zugabe einiger Aetzkalistückchen stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Phtalestersäure ist leicht verseifbar und der freie Alkohol ging nun als fester Körper über.

Der Alkohol siedet bei 102° bei 12 mm und schmilzt bei 64°.

Die Ausbeute lässt noch zu wünschen übrig und wurde auch durch Anwendung des Methylesters (anstatt des Äthylesters) nicht besser. Aus 15 g Ester erhielt ich bei der Reduktion 9 g Alkohol-Ester-Gemisch und aus diesem 4,5—5 g Alkohol.

Schon nach einmaliger Destillation war der Schmelz- und Siedepunkt des Campholcarbinols konstant. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, kennzeichnet sich der Alkohol, der eine weisse, wachsartige Masse bildet, durch einen unangenehmen, an Fenchylalkohol erinnernden Geruch.

Die Analyse stimmte auf die Formel des gesuchten Alkohols $C_{10}H_{20}O$ und ergab folgende Zahlen:

Einwage 0,1908 gaben 0,2198 g H_2O
0,5388 g CO_2

entsprechend.

76,92% C berechnet	12,89% H gefunden
77,01% C gefunden	12,82% H berechnet.

Polarisation des Campholcarbinols in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dcm Rohr	$\alpha\lambda$	4,71	5,93	7,01	9,07		
$d\frac{20}{4}=0{,}882$	$[\alpha]\lambda$	53,36	67,18	79,42	102,74	1,925	682,7
$p=10\%$	[M]	80,04	100,77	109,13	154,2		

Darstellung des Benzoylesters.

Das Bezoylderivat des Alkohols stellte ich nach folgender Vorschrift in quantitativer Ausbeute dar.

Ein Mol Alkohol wurden in 2 Mol Pyridin gelöst und $1^1/_2$ Mol Benzoylchlorid langsam zutropfen gelassen. Nach beendigter Reaktion wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete, salzsaure Pyridin auflöste und der Benzoylester sich als schweres Öl absetzte. Letzteres wurde ausgeäthert, einige Male mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt um noch vorhandenes Pyridin zu eliminieren und sodann mit Soda und Wasser gewaschen. Der Destillation unterworfen, zeigte der Ester einen Siedepunkt von 186° bei 12 mm. In reinem Zustande bildete der Ester ein dickes, farbloses und fast geruchloses Öl.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2165 g Substanz gaben 0,8288 g CO_2
0,1866 g H_2O
entsprechend 78,36% C gefunden
78,46% C berechnet
9,31% H gefunden
9,22% H berechnet.

Polarisation des Benzoylesters in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dcm Rohr	$\alpha\lambda$	3,38	4,28	5,07	6,61		
$d\frac{20}{4}$	$[\alpha]2$	37,75	47,81	56,63	73,83	1,955	670,8
	[M]	98,02	124,2	147,1	191,8		

Isocampholsäureester.

Der Aethylester der Isocampholsäure konnte direkt durch Kochen der Säure mit Alkohol und Salzsäure in theoretischer Ausbeute dargestellt werden.

Zu dem Zweck wurden 20 g Iso-Säure mit 50 g Alkohol und 2 g konzentrierte Salzsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde dann zur Hälfte abdestilliert und der Ester mit Wasser ausgeschieden.

Nachdem er ausgeäthert, mit Soda gewaschen und destilliert, zeigte er einen Siedepunkt von 105 ° bei 12 mm und hatte denselben pfeffermünzartigen Geruch wie der normale Ester.

Polarisation des Isocampholsäureesters in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$\lambda\alpha$
1 dcm Rohr	$\alpha\lambda$	2,81	3,50	4,08	5,20		
$d\frac{20}{4} = 0{,}884$	$[\alpha]\lambda$	31,76	39,57	46,12	58,79	1,851	701,8
$p = 10\%$	[M]	60,42	75,24	87,78	111,72		

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Säuren in Bezug auf ihre Veresterung wandte ich auch als Trennungsmittel an, und um zu konstatieren, ob die mit Kohlensäure ausgefällte Säure auch frei von Isocampholsäure sei. Ich machte folgenden Versuch: Die alkalische Lösung, die ich bei der Auslaugung der Schmelze erhielt, wurde mit Salzsäure versetzt. Es fiel dabei ein halb festes, halb flüssiges Produkt aus (Gemisch der Campholsäure und Isocampholsäure), welches ich ausätherte, trocknete und destillierte. 10 g des Gemisches wurden mit 50 g Alkohol und 1 g konzentrierte Salzsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nachdem der überschüssige Alkohol zum Teil abdestilliert war, goss ich das Produkt in Wasser und ätherte aus. Die Ätherlösung wurde nun so lange mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, bis keine Säure mehr im Aether war. Durch Fällung mit Salzsäure erhielt ich 8 g Campholsäure aus der Sodalösung. Durch Verdunsten des Aethers erhielt ich 2 g Isocampholsäureester. Es entspricht dies genau den Ausbeuteverhältnissen, wie ich sie beim Ausfällen mit Kohlensäure erhielt.

Die Veresterung der Isocampholsäure geht ebenso quantitativ durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure. Natürlich kann auf diese Weise die Campholsäure nicht verestert werden.

Isocampholcarbinol.

Die Reduktion des Esters der Isocampholsäure erfolgt in ganz analoger Weise wie beim gewöhnlichen Ester. Da auch der Isoester sehr schwer verseifbar ist, ging auch hier bei der Wasserdampfdestillation als Reduktionsprodukt ein Gemisch von Alkohol und Ester über, die ich ebenfalls durch Umwandlung des Alkohols in den sauren Phtalester trennte.

Die Ausbeute an reinem Alkohol war hier jedoch etwas besser als beim Campholcarbinol. Aus 15 g Isocampholsäureester erhielt ich 6 g reinen Alkohol, der einen Siedepunkt von 140° bei 12 mm und einen Schmelzpunkt von 70° zeigte.

Der Iso-Alkohol erstarrt ebenfalls nach der Destillation zu einer weissen Masse, deren Geruch jedoch weniger intensiv ist wie beim Campholcarbinol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: 0,2262 g Substanz 0,6382 g CO_2
0,2557 g H_2O
entsprechend 76,80% C
12,63% H
berechnet: 76,92% C
12,82% H.

Polarisation des Isocampholcarbinol in Benzol.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	λa
1 dcm Rohr	$a\lambda$	4,91	6,19	7,31	9,55		
$d\frac{20}{4} = 0{,}882$	$[\alpha]\lambda$	55,62	70,12	82,81	108,18	1,980	674,5
$p = 10\%$	[M]	86,73	109,35	129,16	168,79		

II. Teil.

Höhere Benzolkohlenwasserstoffe.

Einleitung.

Tschuggaeff[1]) und Glinin fanden, dass der Menthylester der Triphenylessigsäure eine anormale Rotationsdispersion zeigt.

$$(C_6H_5)_3{\equiv}C{-}COO{-}C_{10}H_{19}.$$

Dieser Fall ist bemerkenswert, da es sich hier um eine nicht gefärbte, optisch aktive Verbindung handelt. Die genannten Autoren erklären diese Anomalie entweder durch optische Superposition, indem die drei asymetrischen Kohlenstoffe im Menthol sich gegenseitig in ihrer Wirkung addieren und beeinflussen. Die zweite Erklärung ist die Annahme des sogenannten Cotton'schen Phaenomens, wonach dieser Körper eine Spektrale selektive Absorption besässe, welche bis an die Grenzen des sichtbaren Spektrums gerückt ist. Beide Ansichten sind in der von Rupe[2]) und und Silberstrom ausgeführten Arbeit abgelehnt worden.

Nach Rupes Ansichten kommt die Anomalie von einer Häufung ungesättigter Reste (Phenylreste), welche, wie in mehreren Abhandlungen[3]) gezeigt wurde, einen sehr starken Einfluss auf das Rotationsvermögen optisch aktiver Substanzen ausübt.

Es wäre nun sehr interessant gewesen, den Menthylester der Tribenzylessigsäure kennen zu lernen, da hier die drei negativen Gruppen durch dazwischen geschobene — CH_2 — Reste von der Carboxylgruppe getrennt sind.

1) B. 45. II 2759 (1912).
2) Diss. Basel. Silberstrom 1916.
3) Annalen 409 (9. Abhandlung).

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}COO{-}C_{10}H_{19}.$$

In diesem Falle wäre vorauszusehen, dass wegen der grösseren Entfernung der Phenylreste die Rotation wieder eine normale sei.

Leider scheint die Darstellung der letztgenannten Säure grosse Schwierigkeiten zu machen. Der Weg, der mich zu der Tribenzylessigsäure führen sollte, war folgender:

Ausgehend vom Tribenzylcarbinol, welches ich nach der Methode von Klages und Heilmann aus Benzylchlorid und Phenylessigsäureester herstellte, ersetzte ich zunächst die OH-Gruppe des Carbinols durch Brom indem ich eine Eisessiglösung des Carbinols mit Bromwasserstoff sättigte.

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}OH + BrH \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}Br + H_2O.$$

Die Reaktion verlief fast quantitativ, auch machte die Reinigung des Körpers keinerlei Schwierigkeiten.

Es waren nun zwei Möglichkeiten aus dem entstandenen Tribenzylbrommethan die Tribenzylessigsäure zu erhalten.

Erstens die Darstellung des Nitrils durch Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung und verseifen desselben zur Säure. Ein grosses Hindernis war jedoch schon die schwere Löslichkeit des Bromids in Alkohol.

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, wirkte die alkoholische Cyankaliumlösung Bromwasserstoff abspaltend und es entstand in kleinen Mengen dass β-Dibenzylstyrol, dessen weitere Darstellungsmöglichkeiten später noch erwähnt werden.

Der zweite Weg zur Darstellung der Tribenzylessigsäure war die Addition von Kohlensäure an das nach Gignard hergestellte Magnesiumsalz des Bromids.

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}Br + Mg \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}MgBr$$

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}MgBr + CO_2 \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}COOMgBr$$

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}COOMgBr + HOH \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C{-}COOH + Mg(BrOH).$$

Es gelang mir eine Magnesiumverbindung des Tribenzylbrommethans darzustellen, doch führten die Versuche an

diese Magnesiumverbindung Kohlensäure anzulagern zu keinem positiven Resultat. Als Beweis, dass ein Magnesiumsalz entstand, dient das als Zersetzungsprodukt mit Wasser sich bildende Tribenzylmethan, welches bisher noch nicht bekannt war.

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C\text{–}MgBr + HOH \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C\text{–}H + Mg(OHBr)$$

Offenbar üben die drei Benzylreste eine eigentümliche bisher unbekannte Wirkung aus, da es zum Beispiel leicht gelingt aus dem Triphenylbrommethan mittels der Grignard'schen Reaktion die Triphenylessigsäure darzustellen.

$$(C_6H_5)_3{\equiv}C\text{–}Br + Mg \rightarrow (C_6H_5)_3\text{–}C\text{–}MgBr$$

$$(C_6H_5)_3{\equiv}C\text{–}MgBr + CO_2 \rightarrow (C_6H_5)_3{\equiv}C\text{–}COOMgBr$$

$$(C_6H_5)_3{\equiv}C\text{–}COOMgBr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_3{\equiv}C\text{–}COOH + Mg(OHBr)$$

Eine stichhaltige Erklärung für diese Wirkung ist schwer zu finden.

Jedenfalls kann hier die sogenannte „sterische Hinderung" kaum in Betracht kommen, da sonst auch die Bildung der Triphenylessigsäure unmöglich wäre. Da die Vermutung nicht fern liegt, dass bei der eben besprochenen Grignard'-Reaktion auch das Hexabenzyläthan entstehen könnte, machte ich von dem Zersetzungsprodukt der Magnesiumverbindung eine Molekulargewichtsbestimmung, die jedoch einen übereinstimmenden Wert mit dem Molekulargewicht des Tribenzylmethan ergab.

Das schon erwähnte β-Dibenzylstyrol entsteht leicht durch Behandlung des Bromids mit alkoholischem Kali.

$$(C_6H_5CH_2)_3{\equiv}C\text{–}Br + KOH \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2{=}C{=}CH\text{–}C_6H_5 + KBr + H_2O$$

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff entsteht ferner durch Kochen des Bromids mit Amyl und Methylalkoholischen Kali. Auch bei der Reduktion des Bromids mit Zinkstaub und Eisessig bildet sich das β-Dibenzylstyrol.

Die Konstitution dieses Körpers ist ja von vornherein sicher gestellt, da kein anderer Körper entstehen kann. Interesseshalber führte ich jedoch noch eine Oxydation mit

Ozon aus, wobei ausser Benzaldehyd und Benzoesäure ein bei 187° schmelzender Körper entstand, der jedoch wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Dibenzylketon.

$$C_6H_5CH_2\text{-}\underset{\underset{CH\text{-}C_6H_5}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + O \rightarrow C_6H_5CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 +$$

C_6H_5CHO (oder C_6H_5COOH) + Körper von Schmelzpunkt 187°.

Da der hochschmelzende Körper nur in sehr geringen Mengen entstand, wurde seine Konstitution nicht näher bestimmt. Das zu erwartende Dibenzylketon wurde wieder weiter gespalten, da das Keton selbst nicht nachgewiesen werden konnte. Die Anwesenheit der Doppelbindung im Dibenzylstyrol bestätigte ein Dibromid, welches bei der Bromierung entstand.

$$(C_6H_5CH_2)_2\text{=}C\text{=}CHC_6H_5 + Br_2 \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}C_6H_5$$

Ferner versuchte ich die Phenyldibenzylessigsäure darzustellen, da die Untersuchung des Menthylesters dieser Säure ebenfalls von Interesse gewesen wäre.

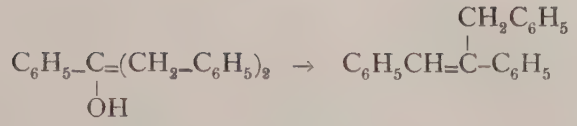
Nach folgendem Verfahren hoffte ich zu diesem Körper zu gelangen.

Das Phenyldibenzylcarbinol

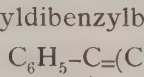
$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}\text{=}(CH_2C_6H_5)_2$$

stellte ich ebenfalls nach der Angabe von Klages und Heilmann aus Benzylchlorid und Benzoesäureester, die ich der Grignard'schen Reaktion unterwarf, her.

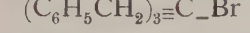
Die Darstellung des Bromwasserstoffkondensationsproduktes machte insofern einige Schwierigkeiten als das Phenyldibenzylcarbinol eine grosse Neigung zeigt, Wasser abzuspalten und in den ungesättigten Kohlenwasserstoff das Benzylstilben überzugehen.



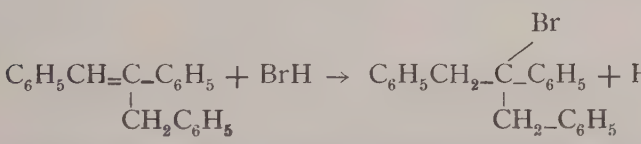
Diese Abspaltung trat auch dann schon ein als ich versuchte das Phenyldibenzylbrommethan



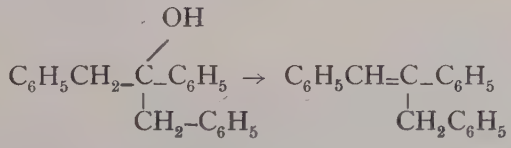
in analoger Weise wie das Tribenzylbrommethan



durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Eisessiglösung des Carbinols darzustellen. Ich versuchte dann den Körper durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Benzylstilben zu erhalten. In der Kälte und unter gewöhnlichem Druck fand diese Addition nur unvollkommen statt. Durch Erhitzen des destilierten Kohlenwasserstoffs mit einer Bromwasserstoff-eisessiglösung und zwar im Bombenrohr erhielt ich jedoch eine gute Ausbeute an Bromid.



Den ungesättigten Kohlenwasserstoff das Benzylstilben konnte ich leicht aus dem Carbinol in der Weise herstellen, dass ich das Phenyldibenzylcarbinol in Alkohol löste und als wasserabspaltendes Mittel konzentrierte Salzsäure zugab.



Benzylstilben entstand ebenfalls aus Phenyldibenzyl-brommethan durch Kochen mit alkoholischem Kali. Auch bei einem Versuch das Bromid durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Phenydibenzylcarbinol zu erhalten,

bildete sich Benzylstilben als Produkt der heftig verlaufenden Reaktion.

Die Bildung einer Magnesiumverbindung des Phenyldibenzylbrommethans ging ohne Schwierigkeiten vor sich: eine Kohlensäureanlagerung gelang indes auch hier nicht. Bei der Zersetzung des Magnesiumsalzes mit Wasser entstand das noch unbekannte Phenyldibenzylmethan.

$$(C_6H_5CH_2)_2{=}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5 + Mg \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2{=}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5$$

$$(C_6H_5CH_2)_2{=}\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5 + H_2O \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2{=}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{-}C_6H_5$$

Durch Reduktion des Bromids mit Zink und Eisessig entstand ebenfalls der gesättigte Kohlenwasserstoff des Phenyldibenzylmethan.

Zur Ergänzung der Arbeiten von Wolfsleben[1]) und Busolt über substituierte Benzyllierte Zimmtsäuren wollte ich die Dibenzylacrylsäure darstellen.

$$C_6H_5CH_2{-}\underset{\displaystyle CH{-}COOH}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2C_6H_5$$

Die Diphenylacrylsäure

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle CH{-}COOH}{\underset{\|}{C}}{-}C_6H_5$$

gibt nämlich einen Menthylester[2]) von relativ annormaler Rotationsdispersion.

Es wäre auch hier zu erwarten gewesen, dass sich die Dibenzylacrylsäure wieder normal verhalten werde, da auch hier die negativen Phenylreste durch die $-CH_2$-Gruppe weiter von der COOH-Gruppe entfernt stehen.

Um zu dieser Säure zu gelangen, liess ich zunächst Dibenzylketon, Bromessigester und Zinkspäne in Benzol-

---

1) Annal. 389.
2) Annal. 409 1915 (ferner: Silberstrom, Diss. Basel 1916).

lösung nach der Saytzeff-Reformatzky'schen Reaktion aufeinander einwirken. Als Reaktionsprodukt nach der üblichen Zersetzung mit eisgekühlter Schwefelsäure entstand der β-Oxy-dibenzyl-propionsäureester.

$$C_6H_5CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2C_6H_5 + Br\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + Zn \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2\text{-}\overset{\overset{OZnBr}{/}}{\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{-}CH_2C_6H_5 \qquad \text{zersetzt mit } H_2CO_4$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2\text{-}\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{CH_2COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{-}CH_2C_6H_5 + Zn(OHBr)$$

Das zur Darstellung dieses Esters verwandte Dibenzylketon erhielt ich in guter Ausbeute (90 % der Theorie) aus dem Calziumsalz der Phenylessigsäure, welches ich in einer eigens für diese Reaktion konstruierten Kupferretorte unter gewöhnlichem Druck destillierte.

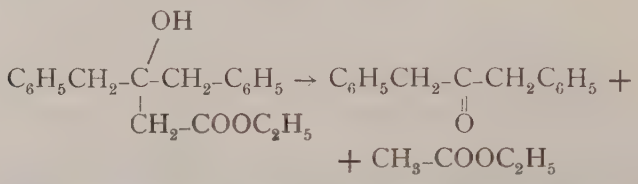
$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2\text{-}COO \\ C_6H_5CH_2\text{-}COO \end{matrix}\!\!>\!Ca \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + CaCO_3$$

Der β-Oxy-dibenzyl-propionsäureester liess sich leicht zur entsprechenden β-Oxy-dibenzyl-propionsäure verseifen.

$$C_6H_5CH_2\text{-}\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{CH_2\text{-}COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{-}CH_2C_6H_5 + HoH \rightarrow C_6H_5CH_2\text{-}\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{CH_2\text{-}COOH}{|}}{C}}\text{-}CH_2C_6H_5$$

Die Konstitution dieser Oxysäure liess eine leichte Abspaltung von Wasser und somit die Bildung der gewünschten Dibenzylacrylsäure vermuten. Bei meinen Versuchen diese Abspaltung von Wasser zu erreichen, zeigte sich jedoch, dass die β-oxy-dibenzyl-Propionsäure von äusserster Beständigkeit und eine Neigung Wasser abzuspalten absolut

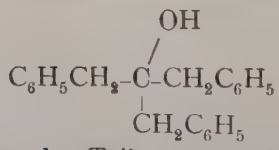
nicht vorhanden war. Erhitzen mit 85% und 90% Ameisensäure oder mit $ZnII_2$ und Essigsäureanhydrit führten zu keinem Ziele. Auch der Versuch durch Destillation des β-oxy-dibenzyl-Propionsäureesters unter gewöhnlichem Druck eine Abspaltung von Wasser und Alkohol zu erreichen führte zu keinem Resultat. Es vollzog sich dabei wohl eine ganz interessante und fast quantitativ verlaufende Spaltung in Dibenzylketon und Essigsäureester.



Die ungesättigte Säure entstand jedoch nicht. Ich gelangte endlich zu der Dibenzylacrylsäure durch Chlorieren der Oxysäure mit Phosphorpentachlorid und verseifen der gechlorten Säure mit alkoholischem Kali. Da jedoch die Ausbeute nicht besonders gut war und die Reinigung der Säure, die von Nebenprodukten, von der Chlorierung stammend, zunächst stark verunreinigt war, ziemlich schwierig sich gestaltete, musste ich auf die Herstellung des Menthylesters leider verzichten.

Experimenteller Teil.

Tribenzylcarbinol.



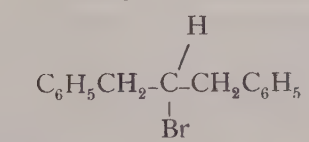
Zur Darstellung des Tribenzylcarbinols wandte ich die von Klages und Heilmann[1]) angegebene Methode an, die

1) B. 37. 1456.

darin besteht das man Benzychlorid, Phenylessigsäureester und Magnesiumspäne nach der Grignard'schen Reaktion aufeinander einwirken lässt. Die Verfasser geben jedoch keine Ausbeute an.

Meine Arbeitsweise war nun folgende. In einem Kolben, der mit Kühler und gutem Rührwerk versehen war (mit Vorteil benützte ich einen Dreihalskolben), wurden zu 10 g Magnesiumspäne und 32 g Phenylessigsäureester in 100 g absoluten Äther, 50 g Benzylchlorid langsam zutropfen gelassen. Während des ganzen Prozesses wurde kräftig gerührt, was sich von grossem Vorteil in Bezug auf Erhöhung der Ausbeute erwies. Nachdem alles Benzychlorid zugegeben war, wurde der entstandene Kristallbrei noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten mit einer eisgekühlten Amonchloridlösung zersetzt. Das Reaktionsproduktwurde dann angesäuert, ausgeäthert und mitMagnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem abdestilieren des Äthers zurückbleibende Carbinol hatte nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol den angegebenen Schmelzpunkt von 115°. Die Ausbeute war wie schon erwähnt fast theoretisch.

Tribenzylbrommethan.



Schmarda[1]) gibt in den Wiener Monatsheften für Chemie an ein Bromid von der Formel $C_{22}H_{21}Br$ erhalten zu haben. Er stellte dieses durch sechstägiges stehenlassen von Tribenzylcarbinol mit Phosphortribromid in Ätherlösung dar. Die Ausbeute war allerdings nur zirka 30 %.

Es stimmen jedoch die Angaben Schmarda's über

1) C. 1909 III 911 (Monatshefte f. Chemie 30 [387–95]).

Löslichkeit und Schmelzpunkt dieses Körpers so wenig mit meinen gefundenen Werten überein, dass ich den obengenannten Verlauf der Reaktion bezweifeln möchte. Zum Beispiel ist das von mir analysierte Bromid sozusagen vollständig unlöslich in Äther, wogegen Schmarda eine leichte Löslichkeit seines Bromids in Äther angibt. Auch differieren die Schmelzpunkte meines Körpers und des von Schmarda gefundenen Bromids um 10°.

Meine Methode zur Darstellung des Tribenzylbrommethans war nun folgende: 20 g Tribenzylcarbinol wurden in 80 g Eisessig heiss gelöst. In die Lösung wurde zunächst bei Wasserbadtemperatur eine Stunde getrockneter Bromwasserstoff eingeleitet. Bald schied sich an der Oberfläche der Eisessiglösung ein Öl ab, das aber nach 6—8 stündigem weiteren Einleiten bei gewöhnlicher Temperatur in einen festen kristallinisch sich abscheidenden Körper überging.

Das entstandene Bromid wurde scharf abgesaugt zunächst mit verdünnter Natriumbicarbonat und dann mit Wasser gut gewaschen. Nachdem das Tribenzylbrommethan im Vakuumexikator vollständig getrocknet und aus Benzol umkristallisiert war, zeigte es einen Schmelzpunkt von 167°. In reinem Zustand ist der Körper rein weiss. Er zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Äther, Alkohol und Benzol aus. Nur in heissem Benzol ist das Bromid leicht löslich.

Die Ausbeute an reinem Bromid betrug 85% der Theorie.

Analyse: $C_{22}H_{21}Br$.

Einwage: 0,1300 g ergaben 0,0288 g Br
entsprechend:

22,14% Br gefunden.
22,22% Br berechnet.

Versuche, die Magnesiumverbindung des Bromids darzustellen.

Die grosse Schwierigkeit das Tribenzylbrommethan der Grignard'schen Reaktion zu unterwerfen besteht wohl

darin, das Bromid in Lösung auf die Magnesiumspäne einwirken zu lassen, da, wie aus der Beschreibung des Körpers ersichtlich ist, er unlöslich auch in siedendem Äther ist. Ich möchte einen kleinen Versuch andeuten, den ich zur Feststellung der Löslichkeit des Körpers in Äther machte. 5 g Bromid wurden mit 20 cm³ Äther zwei Stunden lang gekocht. Auch nach dieser Zeit waren nur unmerkliche Mengen von Bromid in Lösung gegangen.

Um wenigstens einen Teil Bromid in Lösung zu haben wandte ich geringe Mengen thiophenfreies Benzol als Lösungsmittel an, und versuchte die Reaktion zunächst folgendermassen durchzuführen. 5 g Bromid wurden in 10 cm³ Benzol heiss gelöst und zu 3 g Magnesiumspänen in 30 cm³ absoluten Äther gegeben. Die Magnesiumspäne waren durch ein Körnchen Jod und einige Tropfen Bromäthyl aktiviert. Es trat bald eine scheinbare Reaktion auf, die aber wahrscheinlich von dem zugegebenen Bromäthyl herrührte, denn auch nach zweistündigem Kochen fiel beim Erkalten das unveränderte Bromid wieder aus.

Dasselbe Resultat ergab zunächst die Anwendung von Magnesiumspänen, die nach v. Bayer durch Erhitzen mit Jod aktiviert waren.

Nach zahlreichen andern Versuchen erhielt ich endlich die Magnesiumverbindung beziehungsweise das Zersetzungsprodukt und zwar nach folgenden Versuchsbedingungen.

Zu 30 cm³ absolutem Aether wurden 4 g Magnesiumspäne gegeben, die nach v. Bayer aktiviert waren. Zunächst wurde durch Zugabe einiger Tropfen Bromäthyl eine deutliche Reaktion hervorgerufen. Erst wenn dies der Fall war wurde eine Lösung von 5 g Tribenzylbrommethan in 10 cm³ thiophenfreien Benzol zur Ätherlösung gegeben. Auf diese Weise wurde das Bromid gleichsam gezwungen mit in Reaktion zu treten. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad war alles Bromid in die Magnesiumverbindung verwandelt und die Lösung blieb auch beim Erkalten vollständig klar. Das Produkt wurde nun mit eis-

gekühlter Amonchloridlösung zersetzt, angesäuert und in Äther aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Äthers und des mit ausgeätherten Benzols blieb zunächst ein etwas schmieriger Körper zurück der aber auf Ton gestrichen vollständig weiss wurde und sich leicht aus Alkohol umkristallisieren liess.

Nach zweimaliger Kristallisation blieb der Schmelzpunkt auf 81°.

Das entstandene Tribenzylmethan ist ein rein weisser Körper, der in Äther und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin schwerer löslich ist.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{22}H_{22}$ und ergab folgende Werte.

0,1301 g Substanz ergaben 0,4397 g CO_2
0,0895 g H_2O

entsprechend: 92,19 % C gefunden
7,69 % H „

Berechnet: 92,31 % C
7,73 % H.

Da die Vermutung nahe lag, dass sich ein dimolekularer Körper in diesem Falle, dass Hexabenzyläthan bei der Grignardschen Reaktion gebildet haben könnte, machte ich eine Molekulargewichtsbestimmung, die folgende Resultate lieferte.

0,1758 g Substanz wurden in
19,51 cm³ Benzol gelöst.
Der Gefrierpunkt des Benzol betrug:

	0,88°
+ Substanz	0,72
Gefrierpunktserniedr.	0,16°

Entsprechend einem Molekulargewicht
von 281
berechnet für die
Formel $C_{22}H_{22}$ 286.

Versuche, an die Magnesiumverbindung des Bromides Kohlensäure anzulagern.

Um aus dem Tribenzylbrommethan die entsprechende Carbonsäure darzustellen, versuchte ich zunächst die Einführung der CN-Gruppe durch Kochen mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung zu erreichen. Der Versuch scheiterte jedoch an der grossen Unlöslichkeit des Bromids in der 60 % alkoholischen Cyankaliumlösung, besonders aber deshalb, dass das Cyankalium nur als Alkali wirkte und Bromwasserstoff abspaltete.

Es blieb mir noch der Weg an die Magnesiumverbindung des Bromids Kohlensäure anzulagern und ich führte folgenden Versuch aus.

Nachdem die Magnesiumverbindung des Tribenzylbrommethans in der eben beschriebenen Weise sich gebildet hatte, wurde die ätherische Lösung durch Aussenkühlung stark abgekühlt und eine Stunde trockene Kohlensäure eingeleitet. Dann wurde dle Kühlung entfernt und abermals eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Es entstand dabei ein Öl, das sich am Boden des Kolbens absetzte. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit Amonchloridlösung zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers und Benzols blieb ein Kristallbrei zurück, der, nachdem er auf Ton gestrichen, leicht aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Durch einige Reaktionen stellte ich jedoch fest, dass ich nicht die gewünschte Säure, sondern den gesättigten Kohlenwasserstoff, den ich auch bei Zersetzung der Magnesiumverbindung erhalten, in den Händen hatte.

Eine andere Versuchsbedingung war die, dass ich Kohlensäure während der Bildung des Magnesiumsalzes einleitete, doch war auch auf diese Weise eine Anlagerung nicht zu erzielen.

Ein Versuch, an die Magnesiumverbindung Benzaldehyd anzulagern, führte ebenfalls zu einem negativen Resultat. Er wurde folgendermassen durchgeführt.

Zu der Magnesiumverbindung des Bromids wurde die berechnete Menge Benzaldehyd mit einem kleinen Überschuss davon zutropfen gelassen. Bei jedem einfliessenden Tropfen konnte man eine deutliche Reaktion (durch Sieden des Äthers und Bräunen der Lösung) erkennen. Nachdem aller Benzaldehyd zugegeben war, wurde noch eine Stunde gekocht und das Produkt mit Amonchloridlösung zersetzt. Um den Überschuss von Benzaldehyd wegzubringen, unterwarf ich das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation. Das zurückbleibende Produkt war jedoch wieder nur der gesättigte Kohlenwasserstoff, der leicht durch seinen Schmelzpunkt erkannt werden konnte. Der heftigen Reaktion nach zu schliessen, die beim Eintropfen des Benzaldehyds entstand, hatte sich ein Additionsprodukt gebildet, welches sich jedoch nachträglich vielleicht auch durch die Wasserdampfdestillation wieder spaltete.

Abspaltung von HBr aus dem Bromid mit alkoholischem Kali.

10 g Tribenzylbrommethan wurden mit 30 cm^3 25 % alkoholischem Kali sechs Stunden gekocht. Schon nach einer halben Stunde schied sich an der Kolbenwand ein Ring von Kaliumbromid ab, der sich durch weiteres Kochen langsam vermehrte. Der Alkohol wurde dann zum Teil abgedampft und das entstandene Öl mit Wasser versetzt. Nachdem das Verseifungsprodukt ausgeäthert und getrocknet war, blieb beim Verdunsten des Äthers ein langsam entstandenes Öl zurück, das ich aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn umkristallisieren konnte. Das Destillat unter vermindertem Druck destilliert, ging unzersetzt bei 220° bei 12 mm über und erstarrte nach der Destillation sofort zu einer etwas gelblich gefärbten Masse. Das entstandene Dibenzylstyrol

$$C_6H_5CH_2\text{-}C\text{-}CH_2C_6H_5$$
$$\|$$
$$CHC_6H_5$$

ist leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol, Ligroïn und Eisessig.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 40°.

Denselben ungesättigten Kohlenwasserstoff erhielt ich durch Behandlung des Tribenzylbrommethans mit alkoholischer Cyankaliumlösung, ferner durch Methyl- und Amylalkoholisches Kali.

Analyse: $C_{22}H_{20}$

0,1612 g Substanz ergaben 0,549 g CO_2
0,0995 g H_2O

entsprechend:

92,89 % C gefunden
7,14 % H „
92,95 % C berechnet
7,04 % H „

Konstitutionsbestimmung des β-Dibenzylstyrols.

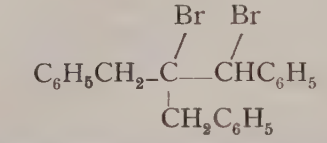
1. Durch Ozonisation.

Zu dem Zweck wurden 5 g des Kohlenwasserstoffs in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Wasserkühlung 5 Stunden einen kräftigen Strom von getrockneten Ozon durchgeleitet. Die Lösung, die auch nach dem Einleiten noch klar war, wurde dann auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde gekocht, wobei sich das gebildete Ozonid zersetzte, alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destillierte dabei Benzoesäure und etwas Benzaldehyd über. Im Kolben blieb ein fester Körper zurück, der sich aus Alkohol umkristallisieren liess und einen Schmelzpunkt von 187° zeigte. Nach der Kristallisation bildete er rein weisse Blättchen.

Eine zweite Ozonisation wurde unter Eiskühlung vorgenommen. Es bildete hierbei keine Benzoesäure, sondern

ich erhielt bei der Wasserdampfdestillation nur Benzaldehyd. Im Kolben blieb wieder der gleiche hochschmelzende Körper zurück. Der Körper entstand indes nur in so geringen Mengen (aus 20 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erhielt ich nur 0,8 g des hochschmelzenden Körpers), dass ich auf eine Aufklärung der Konstitution verzichtete. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Additionsprodukt von Benzaldehyd.

2. Bromierung des β-Dibenzylstyrols.



Der Kohlenwasserstoff wurde in Chloroform gelöst und solange Brom mit Chloroform verdünnt zutropfen gelassen, bis die Lösung die bräunliche Färbung des Broms beibehielt. Das Chloroform wurde nach 6—8 stündigem Stehen der Lösung verdunsten gelassen und das zurückbleibende Dibromid aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet einen rein weissen Körper vom Schmelzpunkt 123°. Die Analyse stimmte auf die Formel des Dibromids.

Analyse: $C_{22}H_{20}Br_2$

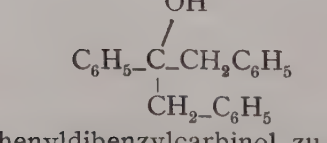
0,1320 g Substanz . . . . 0,0478 g Br

entsprechend:

36,19 % Br gefunden

36,03 % Br berechnet.

Phenyldibenzylcarbinol.



Um zum Phenyldibenzylcarbinol zu gelangen liess ich, ebenfalls nach der Methode von Klages und Heilmann,

Benzylchlorid und Benzoesäureester auf Magnesiumspäne nach der Grignard'schen Reaktion einwirken.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Amonchloridlösung zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers blieb das Carbinol als fester Körper zurück und konnte leicht aus Alkohol umkristallisiert werden. Es bildet einen etwas gelblich gefärbten Körper der bei 87° schmilzt.

Versuche, den Bromwasserstoffester des Phenyldibenzylcarbinols darzustellen.

Zunächst versuchte ich dieses Carbinol in analoger Weise wie das Tribenzylcarbinol in den Bromwasserstoffester zu verwandeln. Ich erhielt zwar das Bromid jedoch in nicht besonders guter Ausbeute, da ein Teil des Carbinol Wasser abspaltete und ausser dem Bromid auch der ungesättigte Kohlenwasserstoff, das Benzylstilben, entstand. Der Bromierungsversuch verlief nun folgendermassen.

Das Phenyldibenzylcarbinol wurde in Eisessig gelöst (es ist bedeutend leichter löslich wie das Tribenzylcarbinol) und die Lösung zunächst bei Wasserbadtemperatur dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigt. Schon bald schied sich an der Oberfläche ein Öl ab, das sich jedoch bei weiterem Einleiten nur langsam und nie vollständig in das Bromid umwandelte. Das entstehende Bromid schied sich nicht sofort aus, sondern löste sich zunächst im Eisessig auf. Das abgeschiedene Oel erstarrte jedoch beim Erkalten der Lösung und konnte abgesaugt werden. Aus der zunächst klaren Lösung kristallisierte nach einigen Tagen das Bromderivat aus und konnte aus Alkohol umkristallisiert werden.

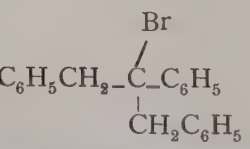
Die Ausbeute an reinem Bromid war wie gesagt nicht zufriedenstellend und ich versuchte sie nach folgender Methode zu verbessern.

20 g Eisessig wurden zuerst bei gewöhnlicher Temperatur dann unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt.

Diese gesättigte Lösung wurde mit 5 g Phenyldibenzylcarbinol in ein Bombenrohr eingeschmolzen und bei 100° 3 Stunden erhitzt. Das Erhitzen geschah in einem hohen Wasserbade. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhre wurde diese geöffnet. Es hatten sich zwei Schichten gebildet, die durch den Scheidetrichter getrennt wurden. Die obere Oelschicht wurde in Äther aufgenommen mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb das Bromid als fester Körper zurück, der aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Die Eisessiglösung wurde auf Eis gegossen, das ölig ausfallende Produkt ausgeäthert und die Aetherlösung mehrmals mit Bicarbonat durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein halb festes, halb öliges Produkt zurück, das auf Ton gestrichen ebenfalls eine kleine Menge Bromid gab. Aus 5 g Phenyldibenzylcarbinol erhielt ich 3 g Phenyldibenzylbrommethan.

Weitaus bessere Ausbeuten erhielt ich, indem ich den ungesättigten Kohlenwasserstoff im Rohr mit einer Bromwasserstoffeisessiglösung erhitzte.

Darstellung des Phenyldibenzylbrommethan aus Benzylstilben.



Da der ungesättigte Kohlenwasserstoff, wie aus den später angeführten Darstellungsmethoden ersichtlich ist, leicht zugänglich ist, versuchte ich zunächst eine Anlagerung von Bromwasserstoff durch Auflösen desselben in Eisessig und sättigen der Lösung mit Bromwasserstoff zu erreichen.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand jedoch keine Addition statt und auch bei Wasserbadtemperatur war die Ausbeute nur sehr gering und bedeutete keine Verbesserung im

Vergleich zu der Ausbeute, die ich durch Bromieren des Carbinols erhalten hatte.

Die Bildung des Phenyldibenzylbrommethans erfolgte jedoch sehr glatt und in guter Ausbeute durch Erhitzen des Benzylstilbens mit einer gesättigten Bromwasserstoffeisessiglösung und zwar im Bombenrohr. Der dazu verwendete Eisessig wurde zunächst bei Zimmertemperatur dann unter Wasserkühlung und zuletzt bei Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt.

10 g des Benzylstilbens wurden mit dem dreifachen Gewicht Bromwasserstoffeisessiglösung in ein Rohr eingeschmolzen und drei Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten der Röhre konnte man wieder zwei Schichten unterscheiden jedoch war jetzt die Oelschicht die spezifisch schwerere und bildete die untere, während der Eisessig obenauf schwamm. Das Gemisch wurde im Scheidetrichter getrennt, wobei das Oel innerhalb weniger Stunden zu einem festen Körper erstarrte. Nach dieser Arbeitsweise erhielt ich eine Ausbeute von 75 % der Theorie. Nach zweimaliger Kristallisation des Phenyltibenzylbrommethans zeigte dieses einen Schmelzpunkt von 110° und bildet weisse Blättchen, die sich jedoch nach einiger Zeit schwach gelb färben. Es ist interessant wie unterschiedlich sich das Tribenzylbrommethan und das Phenyldibenzylbrommethan in Bezug auf verschiedene Lösungsmittel verhalten. Während das erstgenannte Bromid unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist wie zum Beispiel Aether, Alkohol, Ligroin, Eisessig, ist das Phenyldibenzylbrommethan in allen obengenannten ausser Alkohol leicht löslich.

Analyse: $C_{21}H_{19}Br$.

0,0898 g Substanz ergaben 0,0220 g Br

entsprechend:

22,72 % Br gefunden

22,79 % Br berechnet.

Darstellung des Benzylstilbens.

$$C_6H_5CH_2\text{–}C\text{–}C_6H_5$$
$$\overset{\|}{C}H\text{–}C_6H_5$$

30 g Phenyldibenzylcarbinol wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und 20 cm³ konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Abspaltung von Wasser beziehungsweise die Umwandlung in den Kohlenwasserstoff erfolgt fast gleichzeitig mit der Zugabe der Salzsäure, was man leicht durch Ausscheidung eines Oel erkennen kann. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Aether mit Soda durchgeschüttet. Nach dem Trocknen des Aethers wurde der Kohlenwasserstoff der Vakuumdestillation unterworfen. Er destillierte unzersetzt bei 224° und 12 mm Vakuum. Nach zweimaliger Destillation blieb sein Schmelzpunkt bei 65°. In reinem Zustand bildet das Benzylstilben eine etwas gelbliche Masse die in Aether, Benzol und Ligroin leicht, in Alkohol schwerer löslich ist.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{21}H_{20}$ und ergab folgende Werte.

0,1540 g Substanz ergaben:

0,5271 g CO_2
0,0106 g H_2O

entsprechend:

93,49% C gefunden
7,61% H „
93,33% C berechnet
7,64% H „

Versuch, den Bromwasserstoffester des Carbinols mit Phosphortribromid darzustellen.

Bei einem Versuch das Phenydibenzylcarbinol mit Phosphortribromid zu bromieren, erhielt ich nicht das ge-

wünschte Bromid, sondern den ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Benzylstilben.

Der Versuch verlief auf folgende Weise. 5 g des Carbinols wurden mit 5 g Phosphortribromid auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Schon bei 42° trat eine heftige Reaktion ein, die durch Sieden des Phosphortribromides zum Ausdruck kam. Nachdem noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wurde das Produkt auf Eis gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Natrium-Bicarbonatlösung durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, welches langsam erstarrte und aus Ligroin umkristallisiert werden konnte. Der entstandene Körper gab sich jedoch durch seinen Schmelzpunkt bei 65° und sein sonstiges Verhalten als Benzylstilben zu erkennen. Es hatte bei der Reaktion also nur eine Wasserabspaltung des Carbinols stattgefunden und der gebildete ungesättigte Kohlenwasserstoff hatte nicht wieder Bromwasserstoff angelagert.

Dasselbe Resultat, das heisst ebenfalls nur eine Bildung des Benzylstilbens, erhielt ich indem ich das Carbinol mit Phosphortribromid im Ölbad auf 100—105° erhitzte.

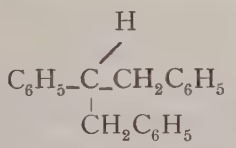
Auch ein Chlorierungsversuch des Carbinols mit Thionylchlorid ergab ein negatives Resultat, da sich ebenfalls nach einstündigem Erhitzen der ungesättigte Körper bildete.

Behandlung des Phenyldibenzylbrommethans mit alkoholischem Kali.

Beim Kochen des Bromids mit alkoholischem Kali entstand wie beim Tribenzylbrommethan der ungesättigte Kohlenwasserstoff das Benzylstilben. Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgte jedoch hier bedeutend rascher wie bei dem genannten Bromid. Schon nach $^1/_2$ stündigem Kochen war alles Bromid umgewandelt in den Kohlenwasserstoff. Analog wie bei der schon erwähnten Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tribenzylbrommethan wurde auch hier

das nach dem Verdampfen des Alkohols entstandene Öl mit Wasser ausgefällt, ausgeäthert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Es erstarrte sofort nach der Destillation und zeigte den ihm zukommenden Schmelzpunkt von 65°.

Darstellung des Phenyldibenzylmethans.



Um das Bromid der Grignardschen Reaktion zu unterwerfen, wurde es in absoluten Äther gelöst (worin es im Gegensatz zum Tribenzylbrommethan leicht löslich ist) und zu der berechneten Menge Magnesiumspäne gegeben, welche nach Bayer aktiviert war. Die Reaktion setzte ohne Wärmezufuhr ein und verlief auch selbstständig bis alles Bromid in die Magnesiumverbindung umgewandelt war. Zum Schluss wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht und dann das Produkt mit Amonchlorid zersetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch angesäuert, ausgeäthert, getrocknet und der Äther verdunstet war, blieb ein Öl zurück, welches jedoch bald erstarrte. Der entstandene Körper wurde aus Ligroin umkristallisiert und zeigt einen Schmelzpunkt von 98° der sich durch eine nochmalige Kristallisation nicht änderte. Das entstandene Phenyldibenzylmethan ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin aus dem es umkristallisiert werden kann. Die Analysensubstanz ist ein weisses kristallinisches Pulver.

Analyse: $C_{21}H_{20}$

0,1412 g Substanz ergab:

0,4773 g CO_2

0,0831 g H_2O

entsprechend:

95,21 % C gefunden
7,92 % H „
92,07 % C berechnet
7,93 % H „

Reduktion des Phenyldibenzylbrommethans mit Zink und Eisessig.

Bei der Behandlung des Phenyldibenzylbrommethans mit Zinkstaub und Eisessig entstand nicht wie beim Tribenzylbrommethan der ungesättigte Kohlenwasserstoff, sondern es bildete sich das Phenyldibenzylmethan, derselbe Körper, den ich durch Zersetzung des Magnesiumsalzes des Bromids erhalten hatte.

Die Reaktion verlief wie folgt. Das Phenyldibenzylbrommethan wurde in Eisessig gelöst und in die kalte Lösung in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen, bis keine Reaktion mehr stattfand. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen und das entstandene Öl angeäthert. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung der mit ausgeätherten Essigsäure mehrere Male mit Sodalösung durchgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein langsam erstarrender Körper zurück der aus Ligroin umkristallisiert wurde. Das reine Produkt war vollständig bromfrei und zeigte den Schmelzpunkt des Phenyldibenzylmethans 98°.

Darstellung des Dibenzylketons.

$C_6H_5CH_2$–CO–$CH_2C_6H_5$

Mein Ausgangsmaterial für diesen Teil der Arbeit war das schon lang bekannte und schon zu vielen Synthesen benutzte Dibenzylketon. Zur Darstellung des Ketons wandte

ich die von Apitzsch[1]) angegebene Methode an der durch Destillation des Calziumsalzes der Phenylessigsäure unter gewöhnlichen Druck eine Ausbeute von 83% der Theorie erhält. Diese Methode hat indes den Nachteil, dass die für die Destillation angewandte Glasretorte bei jedem Versuch erneuert werden muss, da sie die grosse Überhitzung die man anwenden muss um die letzten Reste von Phenylessigsaurem Calzium zu zersetzen, nicht aushält und springt.

Das bei der Reaktion entstehende Calziumcarbonat setzt sich nämlich wie Kesselstein an die Wandungen der Retorte und erschwert, als Nichtleiter der Wärme, die Zersetzung des Calziumsalzes um so mehr je grösser die zu zersetzende Substanzmenge ist. Auch geht ein guter Teil des Dibenzylketons durch die zu hohe Temperatur, die man aus dem eben erwähnten Grunde anwenden muss, durch weitere Zersetzung verloren. Lässt man die Temperatur zum Ende der Reaktion nicht höher gehen, so bleibt ein Teil des Calziumsalzes unzersetzt.

Einen grossen Vorteil in Bezug auf bessere Ausbeute und bequemere Arbeitsweise brachte mir die Anwendung einer Kupferretorte von folgender Konstruktion. Auf einer etwa 30 cm im Durchmesser und 7 cm hohen Kupferpfanne war ein schwach gewölbter Deckel durch einen guten Schliff aufgepasst. Der Deckel besass zwei tubusartige Öffnungen, in welche ein enges Einleitungsrohr für Kohlensäure und ein weiteres Abdestillationsrohr mittels ausgeglühter Asbest-Glycerinmasse eingekittet waren. Die Dichtung zwischen den beiden Schliffen von Deckel und Retorte bestand aus einem Asbest oder besser Glimmerring. Durch sechs Klemmschrauben wurde Deckel und Pfanne zusammen gehalten. Die Ausführung der Destillation war nun folgende.

200 g Phenylessigsaures Calcium wurden wie Apitzsch vorschlägt in einer flachen Porzellanschale im Trockenschrank eine Stunde auf 150—160° erhitzt, wodurch das

---

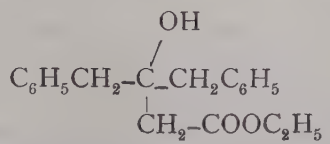
1) B. 37. 1429.

Calciumsalz in eine spröde glasige Masse umgewandelt wurde. Mit diesem geschmolzenen Salz wurde die Retorte beschickt, deren weiteres Rohr mit einem Kühler verbunden war, der in einer Saugflasche endete. Durch das engere Einleitungsrohr wurde ein lebhafter Strom von Kohlensäure geleitet, was die Ausbeute erheblich verbesserte.

Durch einen Tellerbrenner wurde langsam erhitzt bis an dem Kühler sich kondensierende Öltropfen die beginnende Zersetzung des Phenylessigsaurem Calziums anzeigten. Diese Temperatur wurde nun möglichst beibehalten, da eine Steigerung der, schon ohnedies hohen Zersetzungstemperatur (etwa 400°) eine weitere Zersetzung des Ketons zur Folge haben würde. Um die entstehenden Ketondämpfe möglichst rasch aus der heissen Retorte zu entfernen, wurde durch eine Wasserstrahlpumpe an der Saugflasche gelinde gesaugt, was sich als sehr vorteilhaft erwies. Das sich auf diese Weise kondensierende Keton war wenig von Nebenprodukten verunreinigt und es kam sogar vor, dass sich schon bei dieser Destillation Kristalle von reinem Keton im Kühler abschieden. Das Rohprodukt wurde in Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Es zeigte schon nach einmaliger Destillation einen konstanten Siedepunkt von 210° bei 12 mm. Aus 200 g Calziumsalz (Kristallwasserhaltig) erhielt ich 102 g Dibenzylketon einer Ausbeute von 90% der Theorie entsprechend.

Das destillierte Keton erstarrte bald zu langen gelben Nadeln die bei 41° schmolzen.

Darstellung des β-Oxy-dibenzyl-Propionsäureesters.

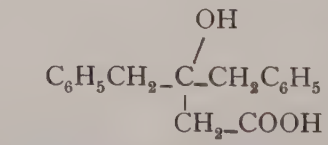


Um zu dem β-oxy-dibenzylpropionsäureester zu gelangen wandte ich die Saytzeff-Reformatzkysche Reaktion mit gutem

Erfolge an. Ich löste zu diesem Zweck in einem mit gutem Rückflusskühler versehenen Rundkolben 21 g Dibenzylketon in 80 cm^3 trockenem Benzol und fügte 16 g Bromessigester und 10 g geraspelte Zinkspäne hinzu. Nach kurzem Erwärmen setzte eine heftige Reaktion ein, die durch Wasserkühlung so reguliert wurde, dass ein regelmässiges Sieden des Benzols anhielt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Das Benzol wurde sodann zum guten Teil abdestilliert und der Rückstand mit eisgekühlter Schwefelsäure zersetzt. Nachdem das entstandene Öl ausgeäthert und getrocknet wurde es im Vakuum destilliert wobei es bei 215° bei 12 mm siedete.

Das β-oxy-dibenzy-Propionsäureester ist in seinem Zustand ein schwach gelblich gefärbtes Öl ohne einen charakteristischen Geruch. Die Ausbeute entsprach 90% der Theorie.

Verseifung des Esters zur β-Oxy-dibenzyl-Propionsäure.



Der Ester oben genannter Säure zeichnet sich durch leichte Verseifbarkeit aus. Kocht man ihn 1 Stunde mit 25% alkoholischem Kali so ist er vollständig verseift. Nachdem die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure neutralisiert war, wurde der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben. Durch Anschütteln der Lösung wurden einige Schmieren entfernt. Die Oxysäure wurde alsdann mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt, wobei sie meistenteils direkt als fester Körper ausfiel. Entstand beim Ansäuren ein Öl so wurde es so gut wie möglich vom Wasser befreit und in einem Gemisch von ein Teil Benzol und 5 Teile Ligroin gelöst. Aus der heissfiltrierten Lösung kristallisierte

beim Erkalten, besonders beim Reiben der Wände des Becherglases mit einem Glasstab, die Oxysäure aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin und wenig Benzol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 105°.

Die β-oxy-dibenzyl-Propionsäure bildet ein weisses Pulver mikrokristallinischer Kriställchen, die in Aether, Benzol und Alkohol leicht in Ligroin schwerer löslich sind.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{17}H_{18}O_3$ und ergab folgende Werte.

Analyse:

0,1208 g Substanz ergaben:
0,3340 g CO_2
0,0718 g H_2O

entsprechend:

75,55% C gefunden
6,65% H „
75,56% C berechnet
6,66% C „

Versuche, durch Wasserabspaltung der Oxysäure zur Dibenzylacrylsäure zu gelangen.

$$C_6H_5CH_2\text{-}C\text{-}CH_2C_6H_5$$
$$\|$$
$$CH\text{-}COOH$$

Um von der β-oxy-dibenzyl-Propionsäure zur entsprechenden Dibenzylacrylsäure zu gelangen, machte ich folgende Versuche aus erstgenannter Säure Wasser abzuspalten.

5 g β-oxy dibenzyl-Propionsäureester wurden mit 10 g 85% Ameisensäure auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung alkalisch gemacht und zwecks Verseifung des Esters $^1/_2$ Stunde gekocht. Beim Ansäuren fiel eine Säure aus, die aber nachdem sie aus Ligroin umkristallisiert war, den gleichen Schmelzpunkt wie die Oxysäure hatte.

Die Beständigkeit dieser Säure gegen Kaliumpermanganat bewies, dass keine Wasserabspaltung stattgefunden hatte.

Ein zweiter Versuch die Wasserabspaltung mit 90% Ameisensäure zu erreichen, ergab dasselbe Resultat.

Ein weiterer Versuch bestand darin, dass ich den Oxysäureester mit $ZnCl_2$ und Essigsäureanhydrit erhitzte. Als Reaktionsprodukt entstand jedoch eine dunkel gefärbte harzartige Masse, die weder durch Kristallisation noch durch Destillation zu reinigen war.

Zuletzt hoffte ich durch Destillation des Esters unter gewöhnlichem Druck eine Abspaltung von Wasser und Alkohol zu erreichen. Bei einer Temperatur von ungefähr 180° setzte jedoch eine Zersetzung des Esters ein und zwar in der Weise, dass sich Essigester abspaltete, welches ich durch einen Kühler kondensierte während Dibenzylketon im Kolben zurück blieb. Den aufgefangenen Essigester wies ich durch seinen Siedepunkt von 80°, sowie durch seinen charakteristischen Geruch nach. Das Dibenzylketon nahm ich in Äther auf und unterwarf es nach dem Verdunsten des Äthers der Vakuumdestillation. Das nach der Destillation erstarrende Produkt zeigte den Schmelzpunkt und die Kristallform von Dibenzylketons.

Darstellung der Dibenzylacrylsäure.

$$C_6H_5CH_2\text{–}C\text{–}CH_2C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Erwärmen vollendet wurde. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gegossen und der dabei entstandene Chlor-ester mit Wasser ausgefällt, ausgeäthert, getrocknet und zwecks Reinigung der Destillation unterworfen. Bei letztgenannter Operation zersetzte sich jedoch der Chlorester vollkommen.

Der nächste Versuch führte endlich zum Ziel und brachte auch eine ganz gute Ausbeute der gewünschten Dibenzylacrylsäure.

13,5 g Oxysäure wurden in Chloroform gelöst und zu der Lösung in kleinen Portionen 20 g Phosphorpentachlorid gegeben. Es trat auch hier eine heftige Reaktion bei jedweiliger Zugabe von Phosphorpentachlorid auf. Das Reaktionsprodukt wurde, nachdem zur vollständigen Umwandlung der Oxysäure in das Chlorid noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde, in Alkohol gegossen, mit Wasser ausgefällt und das entstandene Öl ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der β-Dibenzyl-β-chlorpropionsäureester ohne vorherige Destillation mit alkoholischem Kali verseift.

Das Verseifungsprodukt wurde durch ausäthern von Schmieren befreit. Durch Ausfällen mit Salzsäure wurde die Dibenzylacrylsäure in Freiheit gesetzt. Es zeigte sich, dass eine vollständig chlorfreie Säure entstanden war, die in Sodalösung Permanganat energisch reduzierte. Es gelang mir indes nicht die als Öl ausfallende Säure durch Kristallisation oder durch Destillation wobei sie sich zersetzte zu reinigen.

Nach folgender Arbeitsweise erhielt ich ebenfalls eine gute Ausbeute an Dibenzylacrylsäure.

1 Mol Oxysäure wurden in Chloroform gelöst und analog dem ersten Versuch mit 2 Mol Phosphorpentachlorid chloriert. Das Produkt wurde dann direkt in Wasser gegossen und das Chloroform auf dem Wasserbad vertrieben. Die entstandene gechlorte Säure wurde um das überschüssige Phosphorpentachlorid wegzubringen in Soda aufgelöst und mit Schwefelsäure wieder ausgefüllt. Das Öl wurde dann

ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers mit alkoholischem Kali verseift, wobei sich Chlorkalium reichlich abschied. Beim Ansäuren der nach dem Verdunsten des Alkohols alkalischen Lösung fiel wieder eine Verbindung aus, die ganz das Verhalten einer ungesättigten Säure zeigte.

Bei der Behandlung der Dibenzylacrylsäure mit Permanganat und zwar unter guter Eiskühlung entsteht das Dibenzylketon. Oxydiert man die Säure bei gewöhnlicher Temperatur so wird sie in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten.

Um eine Analyse von der Dibenzylacrylsäure zu machen, löste ich die rohe Säure in Soda auf und fällte sie mit Schwefelsäure wieder aus. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation erhielt ich ein gelb gefärbtes Öl, welches sich jedoch nach einiger Zeit wieder bräunte. Ich trocknete die Säure durch längeres Erwärmen auf 100° im Vakuumexikator und erhielt bei einer Analyse folgende Werte.

Analyse: $C_{17}H_{16}O_2$
Einwage: 0,1501 ergaben
0,4450 g CO_2
0,0200 g H_2O

entsprechend:

80,86 % C gefunden
6,69 % H „
80,94 % C berechnet
6,34 % H „

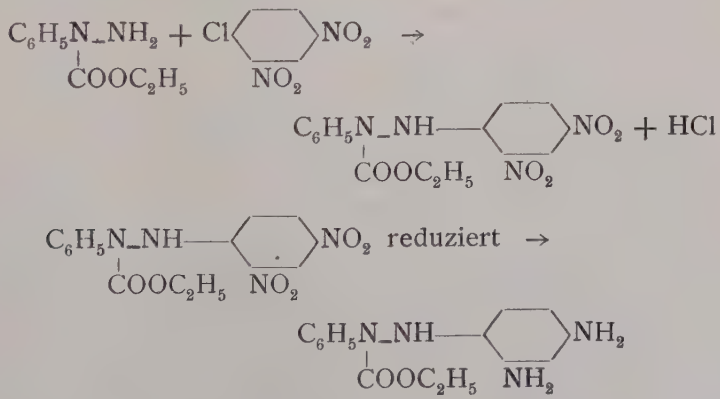
III. Teil.

Neue Derivate des as. Phenylhydrazinameisensäureesters.

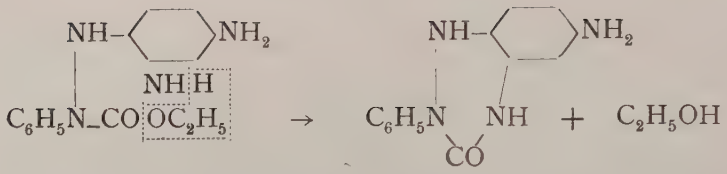
Einleitung.

Diese kleine Studie wurde unternommen, um die Brauchbarkeit des von Rupe und Labhardt dargestellten as. Phenylhydrazinameisensäureesters für Ringbildungen zu prüfen, um diese Ringe dann eventuell mit optisch aktiven Säuren darstellen zu können. Diese Versuche ergaben jedoch allgemein nur negative Resultate.

So zum Beispiel gelang es durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf as. Phenylhydrazinameisensäureester die Dinitrochlorbenzolverbindung desselben und durch Reduktion des Dinitrokörpers die entsprechende Amidoverbindung darzustellen.

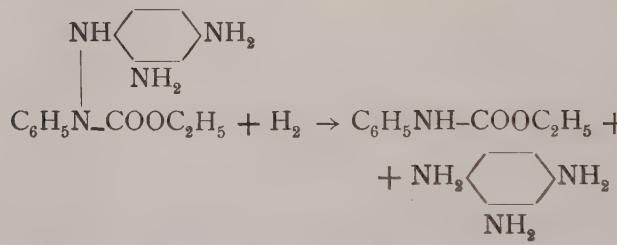


Es sollte nun versucht werden durch Abspaltung von Alkohol zu einem Triazol zu gelangen.

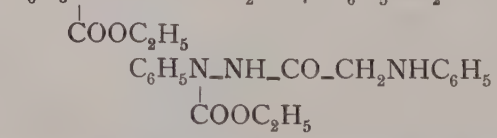


Leider gelang diese Kondensation unter den von mir gewählten Bedingungen nicht.

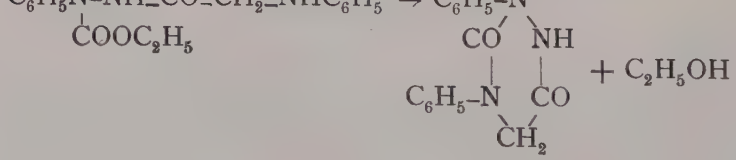
Bei der Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure beobachtete ich eine interessante Nebenreaktion, indem sich die gebildete Diamidoverbindung beim Erhitzen des Reaktionsgemisches in Phenylurethan und 1, 2, 4 Triamidobenzol spaltete.



Es wurde weiter versucht aus dem Chlor-acetyl-Phenylhydrazinameisensäureester durch Kondensation mit Anilin das entsprechende Anilinderivat darzustellen.



Das gewünschte Anilinderivat erhielt ich in guter Ausbeute; es gelang jedoch nicht durch Alkoholabspaltung einen Ringschluss nach folgender Gleichung zu bilden.



Experimentelles.

As. Phenylhydrazinameisensäureester.

$$C_6H_5N\text{–}NH_2$$
$$|$$
$$COOC_2H_5$$

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich die von Rupe und Labhardt[1]) ausgearbeitete Methode, die ich kurz beschreiben möchte. 1 Mol. pulverisiertes, trockenes Acetylphenylhydrazin wird in Benzol suspendiert und mit 1 Mol. Chlorkohlensäureester erhitzt, und zwar solange, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Das Benzol wird dann abdestilliert, die letzten Reste werden durch evakuieren entfernt. Die zurückbleibende Acethylverbindung des Phenylhydrazinameisensäureesters wird nun gleich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

Zu diesem Zweck werden 30 g Acethylverbindung mit 37,5 g reiner Schwefelsäure in 340 Wasser und soviel Alkohol als nötig ist, um eine klare Lösung zu erzielen, $2^1/_2$—3 Stunden gekocht. Nachdem dann der Alkohol und der entstandene Essigäther durch Verdampfen in einer Porzellanschale verjagt sind, wird die durch Eisstückchen gut gekühlte Lösung mit Soda alkalisch gemacht und der freie Phenylhydrazinameisensäureester angeäthert. Da die Verseifung der Acetylverbindung jedoch nur unvollkommen vor sich geht, wird der rohe Ester durch Umwandlung in das salzsaure Salz von der unverseiften Acetylverbindunng getrennt.

In die gut getrocknete, ätherische Lösung wird solange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis kein Chlorhydrat des Esters mehr ausfällt. Die unverseifte Acetylverbindung bleibt nun im Aether gelöst, während das reine Chlorhydrat des Esters als weisse Kristallmasse abgesaugt werden

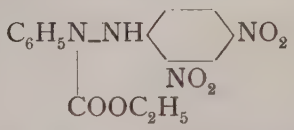
---

1) B. 32, 10 (1900) od. Diss. Labhardt, Zürich.

kann. Letztere wird in Wasser gelöst und der Ester durch eisgekühlte Natriumbicarbonatlösung in Freiheit gesetzt. Im Vakuum destilliert, zeigte er den angegebenen Siedepunkt von 157° bei 15 mm.

Bei einigen Versuchen erhielt ich den bisher nur als Öl bekannten Ester als festen Körper und stellte den Schmelzpunkt von 38° dafür fest.

As. Phenylhydrazinameisensäureester und Dinitrochlorbenzol.



18 g Ester und 20,2 g Dinitrochlorbenzol wurden mit 9,8 g Kaliumacetat, das in 20 g Alkohol gelöst war, 14—16 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung dunkelrot und nach ungefähr einer Stunde begann eine Chlorkaliumausscheidung. Die Reaktion verläuft sehr langsam und auch nach der angegebenen Zeit hatte sich die Umsetzung noch nicht vollzogen. Die noch heisse Lösung wurde vom dem ausgeschiedenen Chlorkalium abdekantiert. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schied sich ein Kristallbrei aus, der abgesogen und leicht aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Das Filtrat ergab beim abermaligem Erhitzen mit einigen Grammen Dinitrochlorbenzol und Kaliumacetat noch eine kleine Menge des Hydrazins.

Der Dinitrochlorbenzol-α-Phenylhydrazinameisensäureester bildet in reinem Zustand goldgelbe Nädelchen, seidenartig glänzend, und bei 147° schmelzend. Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin.

Analyse: 0,0854 g Substanz 12,4 cm³ N bei 23° 740 mm.
Ber. f. $C_{15}H_{14}O_6N_4$; 1,15% N Gef. 15,3% N

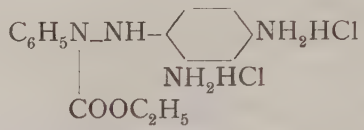
Reduktion des Nitrokörpers.

Zunächst führte ich die Reduktion des Nitrokörpers nach folgender Methode aus: 3,46 g Nitrokörpers wurden mit 13 g Zinn-Chlorür, dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure und einigen cm^3 Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Bald entstand eine heftige Reaktion, die durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser etwas gemässigt wurde. Nach beendigter Reaktion war aller Nitrokörper verschwunden. Beim Erkalten der klaren, schwach braunen Lösung schied sich das Zinndoppelsalz der entstandenen Amidoverbindung langsam aus. Eine vollständige Ausscheidung trat jedoch erst beim Stehenlassen der Lösung und zwar nach 2—3 Tagen ein. Der Nachteil dieser Methode war der, dass das Zinndoppelsalz nach längerer Zeit Stehen, abgesaugt werden konnte, was natürlich einen grossen Zeitverlust bedeutet.

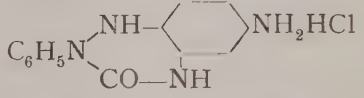
Eine Verbesserung bedeutet folgende Methode.

Der Nitrokörper wurde in konz. Salzsäure suspendiert, worauf einige Zinngranalien zugegeben wurden. Durch einige $cm.^3$ Alkohol wurde der Reaktionsverlauf beschleunigt. Die Reaktion setzt meist ohne vorherige Wärmezufuhr ein und ist so stark, dass der Alkohol in's Sieden gerät. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich das Zinndoppelsalz als weisses Pulver ab und wird scharf abgesaugt. Um die Salzsäure vollständig wegzubringen, wird das Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und in einer Porzellanschale eingedampft. Diese Operation wird einige Male wiederholt. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das Chlorhydrat der Amidogruppe gewonnen. Nachdem das Zinn als Stanosulfid vollständig ausgefällt war, wurde es abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockenheit eingedampft. Es blieb ein stark rot gefärbter Körper zurück. der aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden konnte. Das entstandene salzsaure Salz konnte zweierlei Konstitution haben.

Erstens konnte das Diamin entstanden sein, dann käme dem Körper folgende Formel zu:



Zweitens aber ist die Möglichkeit vorhanden, dass obenstehender Körper Alkohol abspaltet und folgende Konstitution erhalten kann:



Die Analyse bewies die Richtigkeit der ersten Formel. Auch eine Chlorbestimmung ergab das gleiche Resultat.

Analyse:

0,1311 g Substanz ergaben
18,58 cm³N bei 12° und 740 mm
Ber. f. C_{15} H_{20} O_2 N_4 Cl_2 15,64% N
Gef. 15,80% N

Chlorbestimmung.

0,1542 g Substanz
0.0301 g Cl
Ber. f. $C_{15}H_{20}N_4O_2Cl_2$ 19,55% Cl
Gefund. 19,51% Cl

Durch Neutralisieren des salzsauren Salzes der Amidoverbindung mit Natriumsulfit fällt die freie Base als fester Körper aus. Sie ist jedoch sehr unbeständig. Schon nach kurzer Zeit zersetzt sich die Base und als Rückstand bleibt ein braunes Öl.

Ich möchte an dieser Stelle noch eine interessante Spaltungsreaktion erwähnen, welche eintrat, wenn die Reduktion des Nitrokörpers zu heftig sich vollzog, oder wenn ich das Reduktionsgemisch noch auf dem Wasserbad einige

Zeit erhizte. Es schied sich dann auf der Oberfläche der salzsauren Lösung ein Öl ab, das aber beim Erkalten erstarrte. Es wurde abgesaugt, auf Ton gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach zweimaliger Kristallisation erhielt ich einen konstanten Schmelzpunkt von 52°. Denselben Schmelzpunkt hat das Phenylurethan (Aethylester).

$$C_6H_5NH—COOC_2H_5$$

Wäre genannter Ester mit meinem Zersetzungsprodukt identisch, so hätte als zweite Komponente das Triamidobenzol entstehen müssen. In der Tat schied sich, nachdem ich das Filtrat etwas eingedampft und zur Lösung des sich ausscheidenden Zinnchlorürs konzentrierte Salzsäure zugegeben hatte, eine kristallinische Masse ab, die sich durch verschiedene Reaktionen, wie leichte Lösung in Wasser und Alkohol und das Auftreten einer weinroten Färbung bei Zugabe von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung als salzsaures Triamidobenzol erkannte.

As. Phenylhydrazinameisensäureester und Chloracetylchlorid.

$$C_6H_5N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2Cl$$
$$\vert$$
$$COOC_2H_5$$

Der Ersatz eines Wasserstoffes der Amidogruppe des as. Phenylhydrazinameisensäureesters durch die — CO— CH_2Cl Gruppe vollzog sich in quantitativer Weise mit Chloracetylchlorid und zwar nach folgender Methode:

2 Mol as. Phenylhydrazinameisensäureester wurden in einem Kolben, der mit Kühler und Tropftrichter versehen war, in Äther gelöst, worauf 1 Mol Chloracetylchlorid langsam zugetropft wurde.

Bei jedem Tropfen entstand eine heftige Reaktion, sodass zweckmässig mit Wasser gekühlt wurde. Das salzsaure Salz des as. Phenylhydrazinameisensäureester schied

sich, da es in Äether unlöslich ist, als weisses, kristallinisches Pulver aus. Nachdem alles Chloracetyl zugegeben war, wurde der Aether mit Wasser durchgeschüttelt, wobei das salzsaure Salz des Esters in Lösung ging. Beim Verdunsten des getrockneten Aethers blieb das Chloracetylderivat als weisse Kristallmasse zurück und konnte durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 76° erhalten weren. Das eine Molekül as. Phenylhydrazinameisenester, welches zur Bildung des salzsauren Salzes beansprucht wurde, konnte aus der wässrigen Lösung durch Ausfällen mit Natriumbicarbonat-Lösung zurückgewonnen werden. Das Chloracetylsubstitutionsprodukt ist in Natronlauge löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Ferner ist es leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Analyse:

0,1522 g Substanz
14,3 cm^3 N bei 18° und 7-42 mm
Berechnet für $C_{11}H_4N_2O_4Cl$;
10,25% N
Gefunden 10,47% N

Chloracetylverbindung des Phenylhydrazinameisensäureesters und Anilin.

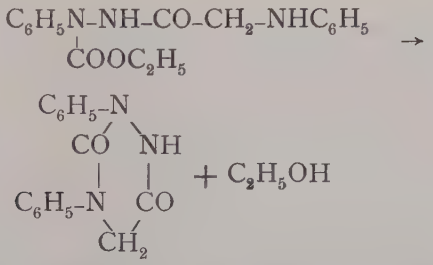
$$C_6H_5N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Das Anilinkondensationsprodukt wurde ausgeäthert. Es blieb nach dem Verdunsten des Aethers zunächst als Öl zurück, das jedoch nach einigen Tagen erstarrte und dann dann auf Ton gestrichen werden konnte.

Ein viel reineres Produkt brachte mir jedoch folgende Arbeitsmethode:

1 Mol Chloracetylverbindung und 2 Mol frisch destilliertes Anilin wurden mit wenig Alkohol in einer Leuchtgasatmosphäre auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Das entstandene Reaktionsprodukt war wenig gefärbt und wurde zunächst mit Aether angerührt. Das salzsaure Anilin wurde dann mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung (durch den Scheidetrichter) von der Aetherlösung getrennt. Beim Verdunsten des Aethers blieb bei dieser Arbeitsweise gleich ein festes Produkt zurück, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Anilinderivat wurde auch durch wiederholte Kristallisation nicht rein weiss, sondern behielt eine schmutzig gelbliche Färbung bei. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 96°.

Ich hoffte auch hier einen Ringschluss bewerkstelligen zu können, indem sich Alkohol abspalten, und folgende Verbindung entstehen würde.



Da der Stickstoffgehalt der beiden Verbindungen um 2,5% differierte, konnte die Entscheidung der Frage, welche der obenstehenden Verbindungen entstanden ist, durch eine Stickstoftbedingung getroffen werden. Es zeigte sich, dass kein Ringschluss stattgefunden hatte.

Auch einige Versuche, die Ringbildung durch Auflösen des Körpers in konz. Schwefelsäure zu erreichen, führte zu keinem Resultat. Ich erhielt das Ausgangsprodukt unverändert zurück. Durch Schütteln des Produkts mit konz. Natronlauge trat Zersetzung ein.

Das Anilinderivat ist leicht löslich in konz. Salzsäure, Alkohol und Benzol.

Analyse:

0,0990 g Substanz
12 cm^3 N bei 16° und 7,30 mm
Ber. f. $C_{17}H_{19}N_3O_3$:
13,41% N
Gef. 13,49% N

Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Ausarbeitung einer Methode zur Darstellung von Campholsäure und Iso-Campholsäure nach den Angaben von Guerbet.
2. Der Ester der Campholsäure wurde durch Chlorieren der Säure mit Thionychlorid in fast theoretischer Ausbeute erhalten.
3. Durch Reduktion des Campholsäureesters und Iso-Campholsäureesters erhielt ich die entsprechenden Carbinole.
4. Darstellung des Benzoylesters des Campholcarbinol.
5. Auf ihr optisches Verhalten untersucht (polarisiert) wurden folgende Körper: Campholsäure und Iso-Campholsäure, Campholsäureester und Iso-Campholsäureester, Campholcarbinol und Iso-Campholcarbinol. Die Körper wurden mit den Wellenlängen der C,D,E,F-Linie in 10% Benzollösung polarisiert.

II. Teil.

1. Darstellung des Tribenzylbrommethans aus Tribenzylcarbinol uad Bromwasserstoff.
2. Nach zahlreichen Versuchen gelang es mir, die Magnesiumverbindung des Tribenzylbrommethans mittels der Grignard'schen Reaktion darzustellen.
3. Als Zersetzungsprodukt des Magnesiumsalzes entstand das Tribenzylmethan, dessen empirische Formel durch eine Molekurlargewichtsbestimmung bewiesen wurde.
4. Mehrere Versuche, an die Magnesiumverbindung des Tribenzylbrommethans Kohlensäure anzulagern, ergaben ein negatives Resultat.
5. Durch Behandlung des Bromids mit alkoholischem Kali entstand das β-Dibenzylstyrol, dessen Konstitution durch Ozonisation und durch die Bildung eines Dibromids bei einer Bromierung bestätigt wurde.
6. Durch Reduktion des Tribenzylbrommethans mit Zinkstaub und Eisessig entstand ebenfalls Dibenzylstyrol.
7. Das Thenyldibenzylbrommethans wurde aus Benzylstilben durch Erhitzen mit einer Bromwasserstoffeisessiglösung im Bombenrohr dargestellt.
8. Aus Phenyldibenzylcarbinol erhielt ich durch Wasserabspaltung Benzylstilben in guter Ausbeute.
9. Versuche, das Phenyldibenzylbrommethan aus Phenyldibenzylcarbinol und Phosphortribromid darzustellen, ergaben Benzylstilben als Reaktionsprodukt.
10. Beim Kochen des Phenyldibenzylbrommethans mit alkoholischem Kali entstand ebenfalls Benzylstilben.
11. Bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung des Phenyldibenzylbrommethans entstand das Phenydibenzylmethan.
12. Eine Reduktion des Phenyldibenzylbrommethans ergab ebenfalls die Bildung des Phenyldibenzylmethans.
13. Die Methode von Apitzsch zur Darstellung von Dibenzyl-

keton wurde durch einige Aenderungen und Anwendung zweckmässigerer Apparate verbessert.

14. Die Darstellung des β-Oxy-dibenzyl-Propionsäureesters.
15. Verseifung des Esters zur β-oxy-dibenzyl-Propionsäure.
16. Zahlreiche Versuche, durch Wasserabspaltung der Oxysäure zur Dibenzylacrylsäure zu gelangen, waren ergebnislos,
17. Darstellung der Dibenzylacrylsäure aus dem Chlorid der Oxeysäure.

III. Teil.

1. Einwirkungsprodukt des as. Phenylhydrazinameisensäureesters und Dinitrochlorbenzol.
2. Durch Reduktion des Dinitrokörpers erhielt ich das entsprechende Diamin.
3. Als Nebenreaktion bei der Reduktion des Nitrokörpers trat eine Spaltung des gebildeten Diamins in Phenylurethan nnd Triamidobenzol auf.
4. Darstellung eines Chloracetyl-Phenylhydrazinameisensäureesters.
5. Das Chloracetylderivat des Phenylhydrazinameisensäureesters ergab mit Anilin ein Substitutionsprdukt.

Lebenslauf.

Ich, Otto Jantsch, wurde in Hilden bei Düsseldorf am 28 Juni 1894 als Sohn des Dir. Ernst Jantsch und seiner Gattin Anna geb. Markert geboren. Nachdem ich 4 Jahre die Volksschule in Hilden besucht und nach weiteren 4 Jahren das Reifezeugnis für Obertertia des Ohligs-Walder Realgymnasiums erhalten hatte, wurde ich in die K. K. Staatsgewerbeschule in Reichenberg in Böhmen aufgenommen, wo ich im Juni 1913 das Abiturientenexamen ablegte.

Im Oktober 1913 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren, wo in der org. Abteilung der chem. Anstalt unter Leitung von Prof. Dr. H. Rupe diese Arbeit entstanden ist.

Während meiner Studienzeit in Basel besuchte ich die Vorlesungen und Practica der Herrn Professoren und Dozenten:

H. Rupe, Fr. Fichter, G. Senn, A. Hagenbach, C. Schmidt, A. Bernoulli. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für die vielen Ratschläge und Unterstützungen im Studium herzlichst zu danken.